

CML

Centrum voor Milieuwetenschappen

Risicomanagement van residuen van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater in relatie tot zuivelproducten

Wil L.M. Tamis

Maarten van 't Zelfde



Universiteit Leiden

© Institute of Environmental Sciences (CML), Leiden, 2017

Risicomanagement van residuen van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater in relatie tot zuivelproducten

Augustus 2017

Wil L.M. Tamis

Maarten van 't Zelfde

Universiteit Leiden

Centrum voor Milieuwetenschappen, afdeling Conservation Biology

Postbus 9518

2300 RA Leiden

CML-rapport 193

Uitgevoerd in opdracht van de Nederlandse Zuivel Organisatie (NZO)

Voorwoord

De NZO (Nederlandse Zuivel Organisatie) heeft op 11 augustus 2016 het CML (Centrum voor Milieuwetenschappen, Universiteit Leiden) verzocht een studie uit te voeren die inzicht geeft welke bestrijdingsmiddelenresiduen in het oppervlaktewater, een potentiële bedreiging vormen voor de voedselveiligheid en kwaliteit van zuivelproducten. Voorliggend rapport is het resultaat van deze studie. Wij danken drs. J. Stark (NZO) voor de begeleiding en dr. F. Driehuis (NIZO) voor de geleverde informatie.

Wil Tamis en Maarten van 't Zelfde

Augustus 2017

Inhoudsopgave

| | |
|--|-------------------------------------|
| Voorwoord | iv |
| Samenvatting..... | vii |
| Summary | Error! Bookmark not defined. |
| 1. Inleiding | 1 |
| 2. Risico-identificatie | 3 |
| 2.1. Algemeen..... | 3 |
| 2.2. Gebruik van bestrijdingsmiddelen in Nederland | 3 |
| 2.3. Toelating en gebruik van bestrijdingsmiddelen in de melkveehouderij | 4 |
| 2.4. Probleemstoffen in het oppervlaktewater | 9 |
| 2.5. Blootstellingsroutes via het water..... | 12 |
| 3. Risico-inschatting en – beoordeling | 15 |
| 3.1. Algemeen..... | 15 |
| 3.2. Van concentraties in water naar concentraties in melk..... | 15 |
| 4. Risicomonitoring..... | 19 |
| 5. Conclusies en aanbevelingen | 21 |
| 5.1. Conclusies..... | 21 |
| 5.2. Aanbevelingen..... | 22 |
| Referenties | 23 |
| Bijlage I Overzicht toegelaten stoffen in voedergewassen voor melkvee | 25 |
| Bijlage II Nationale probleemstoffenlijst bestrijdingsmiddelen oppervlaktewater 2013-2015..... | 29 |
| Bijlage III Bestrijdingsmiddelen in graslandmeetpunten in 2015 | 31 |
| Bijlage IV MRL en K_{ow} en ratio maximum concentratie/MRL..... | 33 |
| Bijlage V Verkenning big-data analysis..... | 37 |

Samenvatting

Er is een indicatieve studie gedaan naar het risicomanagement van bestrijdingsmiddelenresiduen in het Nederlandse oppervlaktewater voor de voedselveiligheid en kwaliteit van zuivelproducten. Ondanks dat uit enkele vertrouwelijke publicaties blijkt dat geen bestrijdingsmiddelen in melk in Nederland worden aangetoond, acht de Nederlandse Zuivelorganisatie (NZO) het van belang een beter inzicht te krijgen in de materie om indien nuttig het ketenbeheer gericht op water te verbeteren.

Uit de risico-identificatie kwam naar voren dat er geen recente, openbare informatie is over de afzet en het gebruik van bestrijdingsmiddelen op het niveau van actieve stoffen in Nederland in het algemeen. Ook voor melkveehouderij is er geen compleet, recent overzicht van de bestrijdingsmiddelen die in de sector worden gebruikt. Er is wel veel recente informatie over het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater in Nederland, nl. in de Bestrijdingsmiddelenatlas (www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl). Jaarlijks wordt een lijst gemaakt van nationale probleemstoffen (94 in versie 2015). Daarnaast is ook het voorkomen van bestrijdingsmiddelen op de meetpunten omringd door grasland onder de loep genomen. Er is een lijst gemaakt van 132 stoffen die op deze meetpunten in 2015 hetzij normoverschrijdend (JG-MKN/MTR), hetzij in hogere concentraties (>100 ng/L) in het oppervlaktewater aangetroffen zijn. Tenslotte is als laatste onderdeel van de risico-identificatie de blootstellingsroutes van bestrijdingsmiddelen via het water in kaart gebracht. De belangrijkste route lijkt de opname via het direct drinken van oppervlaktewater inclusief gronddeeltjes.

Voor de 132 bestrijdingsmiddelen aangetroffen in het oppervlaktewater in graslandmeetpunten is een indicatieve risico-inschatting en – beoordeling uitgevoerd. De verschillende methoden om van concentraties in water tot concentraties in melk worden kort benoemd. Een van de belangrijke fysisch-chemische eigenschappen van bestrijdingsmiddelen die bepalend is voor het voorkomen in melk is de K_{ow} , de lipofiliteit. Van alle 132 middelen is deze bepaald en een zesde (1/6) van deze middelen heeft een waarde > 5,5 (vergelijkbaar met bijv. DDT). Acht (8) van deze stoffen hebben een maximum gehalte in oppervlaktewater van tenminste 100 ng/L. Daarnaast is een simpele *worst case* aanname gedaan dat de gehalten in de melk gelijk zijn aan die in het oppervlaktewater. Deze waarden zijn vergeleken met de MRL voor bestrijdingsmiddelen voor melk. Er zijn 20 middelen geselecteerd met een relatief hoge verhouding maximum concentratie/MRL. Er is uiteindelijk van de 132 stoffen een indicatieve lijst met 26 stoffen (zie tabel) geïdentificeerd, die indien deze bijv. in te hoge concentraties aanwezig zouden zijn, een probleem voor de kwaliteit van melk(producten) zouden kunnen vormen. De NZO heeft op basis van interne data aangegeven dat deze 26 stoffen nooit in melk zijn aangetroffen.

| | | |
|----------------|---------------------|------------------|
| azoxystrobin | flonicamid | pencycuron* |
| bentazon | imidacloprid | propyzamide |
| carbendazim | iprodion | spinosad* |
| cyromazine | kresoxim-methyl* | spirodiclofen* |
| diazinon | lambda-cyhalothrin* | spiromesifen* |
| difenoconazool | MCPA | thiacloprid |
| dimethoaat | mecoprop | tolclofos-methyl |
| dimethomorf | metazachloor | trifloxystrobin* |
| dodemorf* | metolachloor | |

* = stoffen met een hoge K_{ow} , lipofiliteit.

Als laatste onderdeel van het risicomanagement is bepaald of de 26 middelen, die een mogelijk risico vormen voor de kwaliteit van melk, in voldoende mate worden gemeten in het Nederlandse oppervlaktewater (risico-monitoring). De meeste middelen worden op 50-60% van de meetpunten gemeten; er zijn drie middelen die in minder dan 10% van de meetpunten worden gemeten.

Er zijn aanbevelingen geformuleerd vooral om beter inzicht te krijgen in de toelatings en gebruik van bestrijdingsmiddelen op melkveehouderijen, en voor de 26 geselecteerde stoffen een toxicologische onderbouwing van de risico's, en verbetering van de monitoring in het oppervlaktewater.

Summary

An indicative study was carried out on risk management of pesticide residues in Dutch surface waters in the context of food safety and dairy product quality. Although several confidential publications indicate there are no measurable levels of pesticides in milk in the Netherlands, the Dutch Dairy Association (NZO) feels it is important to gain a better understanding of the issue, so that if necessary supply chain management can be improved in relation to water quality.

A risk identification exercise showed that for the Netherlands as whole there is no recent, publicly available information available on pesticide sales and usage at the active compound level. For the dairy farming sector a recent, comprehensive overview of pesticide use is likewise lacking. On the other hand, the Pesticide Atlas (www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl) provides a wealth of recent data on pesticide levels in Dutch surface waters, with a list prepared annually of problematical compounds at the national level (94 in the 2015 version). In addition, pesticide occurrence at monitoring sites surrounded by pastureland has been investigated in more detail, with a list drawn up of 132 compounds that either exceeded the standard (AA-EQS/MTR) at the site in 2015 or were present in the water at elevated concentrations (>100 ng/L). The final element of the risk identification, identifying pesticide exposure routes via water, showed that the main route of concern appears to be direct ingestion of surface water, including soil particles.

For the 132 pesticides encountered in surface waters at pastureland monitoring sites an indicative risk estimate and assessment was performed. A brief description is given of the various methods for translating concentrations in water to concentrations in milk. One of the key physicochemical properties of pesticides for uptake in milk is lipophilicity, K_{ow} . This was determined for all 132 compounds, showing that one-sixth (1/6) of them has $K_{ow} > 5.5$ (comparable with e.g. DDT). Eight (8) of these have been measured in surface waters at a maximum level > 100 ng/L. As a simple worst-case scenario it was also assumed that the concentrations in milk were the same as in surface water and these values compared with the MRL for pesticides in milk. Twenty (20) compounds were selected with a relatively high max. concentration/MRL ratio. Of the 132 compounds, an indicative list of 26 ultimately identified (see table) that could potentially lead to problems with the quality of milk (products) if e.g. present at excessively high concentrations. Using internal data, NZO has reported that none of these 26 compounds have ever been found in milk.

| | | |
|----------------|---------------------|------------------|
| azoxystrobin | flonicamid | pencycuron* |
| bentazone | imidacloprid | propyzamide |
| carbendazim | iprodione | spinosad* |
| cyromazine | kresoxim-methyl* | spirodiclofen* |
| diazinon | lambda-cyhalothrin* | spiromesifen* |
| difenoconazole | MCPA | thiacloprid |
| dimethoate | mecoprop | tolclofos-methyl |
| dimethomorph | metazachlor | trifloxystrobin* |
| dodemorph* | metolachlor | |

* = compounds with a high K_{ow} (lipophilicity).

As a final element of the risk management exercise, it was determined whether the 26 compounds posing a potential risk for milk quality are adequately monitored in Dutch surface waters (risk monitoring). The majority of these compounds are monitored at 50-60% of the monitoring sites, with three monitored at less than 10% of the sites.

Three main recommendations are made: to improve understanding of pesticide approval and usage on dairy farms; to draw up a toxicological risk assessment for the 26 selected compounds; and to improve surface water monitoring.

1. Inleiding

In Nederland worden bestrijdingsmiddelen op grote schaal in de landbouw gebruikt (zie bijv. De Snoo en Vijver 2012). Een deel daarvan komt ongewenst in het oppervlaktewater terecht, waarbij geregeld milieukwaliteitsnormen worden overschreden. Koeien drinken veelal slootwater als zij in het weiland lopen. Hierbij lopen zij dus een risico dat de residuen van deze bestrijdingsmiddelen worden opgenomen en uiteindelijk in de rauwe melk en in melkproducten terecht kunnen komen.

De Nederlandse Zuivel Organisatie (NZO) is de branchevereniging van de Nederlandse zuivelindustrie. Zij behartigt de belangen van dertien zuivelondernemingen die samen 98 procent van alle melk in Nederland verwerken. Belangrijke aandachtgebieden voor de NZO zijn voedselveiligheid en productkwaliteit. In dat verband is er continue aandacht voor het vroegtijdig in beeld brengen van potentiële risico's zodat waar nodig tijdig de juiste beheersmaatregelen kunnen worden genomen. Voor de kwaliteit van veevoeders is dit geregeld via Securefeed. Met het voorliggende project beoogt de NZO inzicht te krijgen in bestrijdingsmiddelenresiduen in het oppervlaktewater die een potentiële bedreiging vormen voor de voedselveiligheid en kwaliteit van rauwe melk en daarvan afgeleide zuivelproducten. Uit enkele vertrouwelijke rapportages (2004, 2005, 2015) naar het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in melk, o.a. in de Bollenstreek, bleek alle gemeten bestrijdingsmiddelen in melk concentraties te hebben gelijk aan de zogenaamde detectielimiet, m.a.w. de stoffen konden niet worden aangetoond in melk, die ver onder de consumptienorm lag. Desondanks acht de NZO het relevant te weten of residuen van bestrijdingsmiddelen in zorgelijke concentraties in het Nederlandse oppervlaktewater worden aangetroffen en welke van deze middelen via het metabolisme van de koe in rauwe melk terecht zouden kunnen komen.

De scope van dit project is het risicomanagement van bestrijdingsmiddelenresiduen in het Nederlandse oppervlaktewater in relatie tot de voedselveiligheid en productkwaliteit van rauwe melk en zuivelproducten.

Het risicomanagement wordt opgesplitst in een aantal onderdelen:

- risico-identificatie: welke bestrijdingsmiddelen worden in de landbouw, in het bijzonder de melkveebedrijven gebruikt en worden in het oppervlaktewater aangetroffen?
- risico-inschatting en –beoordeling: welke bestrijdingsmiddelen kunnen in rauwe melk terecht komen en daardoor voor de zuivel mogelijk een probleem geven, gegeven de aanwezige concentraties in het oppervlaktewater, opname in koeien en eigenschappen van de stoffen?
- risico-monitoring: Worden de bestrijdingsmiddelen, die risicovol zijn voor de zuivel, in voldoende mate en op de juiste plaatsen gemeten?

Het gaat hierbij om een indicatieve studie waarbij beschikbaarheid van data, kengetallen en methodes in kaart worden gebracht en zoveel als mogelijk al worden toegepast.

Naast dit algemene doel zijn aanvullend twee verkennende analyses uitgevoerd, te weten een aanzet voor een big-data analyse van melkgegevens en de mogelijkheden voor een digitale tool voor de resultaten van deze studie (interne bijlage). De belangrijkste resultaten over het risicomanagement staan in de hoofdtekst van dit rapport, de resultaten van de aanvullende analyses (big data en digitale tool) zijn beschikbaar als (interne) bijlagen, evenals ook de uitgebreide tabellen.

2. Risico-identificatie

2.1. Algemeen

In dit hoofdstuk worden de volgende vragen beantwoord: welke bestrijdingsmiddelen worden nationaal en in de veehouderij gebruikt? Welke bestrijdingsmiddelen zijn nationaal en rond graslandmeetpunten de grootste problemen? En ten slotte, welke zijn de routes langs welke blootstelling van melkvee plaatsvindt via het drinkwater voor het vee?

2.2. Gebruik van bestrijdingsmiddelen in Nederland

Er zijn twee belangrijke bronnen voor het nationaal gebruik van bestrijdingsmiddelen in de Nederlandse landbouw om de belangrijkste gebruikte stoffen te identificeren, nl. Nefyto en CBS.

De Nefyto, Nederlandse stichting voor fytofarmacie (“producenten”), rapporteert jaarlijks op haar website over de afzet van bestrijdingsmiddelen op de Nederlandse markt. Deze resultaten worden ook bewerkt en besproken door NVWA (Nederlandse Voedsel en Waren Autoriteit) en PBL (Planbureau voor de LeefOmgeving) op bijv. het Compendium van de LeefOmgeving (CBS, PBL, WUR, 2017). Tot 2008 waren deze cijfers uitgesplitst per actieve stof. Daarna alleen per middelengroep, zoals herbiciden, insecticiden etc. De meest recente (dd. 9-2-2017) afzetcijfers zijn van 2014. Zie Tabel 1 voor een selectie van de afzetgegevens van de Nefyto. Hieruit blijkt dat zelfs de meest gedetailleerde gegevens uit 2007 vnl. ook op stofgroep zijn en niet op het niveau van actieve stof. Nefyto rapporteerde tot voor kort jaarlijks de afzetcijfers in detail aan de overheid conform de Regeling Administratie Gewasbeschermingsmiddelen (RAG). Deze regeling is inmiddels vervangen door de Verordening (EG) nr. 1107/2009 (van het Europees parlement en de Raad van 21 oktober 2009 betreffende het op de markt brengen van gewasbeschermingsmiddelen etc.). Deze gegevens zijn niet openbaar en worden alleen onder strikte voorwaarden geleverd voor beleidsgericht onderzoek aan een beperkt aantal instituten, zoals het RIVM. Er is een verzoek uitgezet bij het NVWA, die deze gegevens verzamelt, dat het CML ook toegang tot deze gegevens verkrijgt, maar dat zal zijn beslag niet meer krijgen in het kader van dit project.

Het CBS, Centraal Bureau voor de Statistiek, verzamelt eens in de vier jaar informatie over het gebruik van gewasbeschermingsmiddelen in de Nederlandse landbouw. De resultaten hiervan worden beschikbaar gesteld door rapportages (bijv. Nieuwsbrief gewasbescherming, 2016) en via de online database van CBS: Statline. De meest recente gegevens zijn van 2012, zie voor een algemeen overzicht Tabel 2. De enquête voor 2016 is onlangs uitgezet en de resultaten daarvan zijn nog niet beschikbaar.

Als we de gegevens van 2012 van de Nefyto vergelijken met die van het CBS dan is de afzet twee keer zo groot als het gebruik. Hiervoor zijn vele verklaringen, waarop in detail wordt ingegaan in bijv. het Compendium van de Leefomgeving (PBL, 2017, Afzet van chemische gewasbeschermingsmiddelen 2011-2015).

Samengevat is er geen recente (2015 en later) openbare informatie van de afzet en gebruik van bestrijdingsmiddelen op het niveau van actieve stoffen in Nederland, deze informatie is grotendeels vertrouwelijk. De oudere informatie (2007) is maar deels op het niveau van individuele actieve stoffen. Bovendien is de focus alleen op de gewasbeschermingsmiddelen en niet op biociden. Welke de belangrijkste verkochte of gebruikte bestrijdingsmiddelen zijn in Nederland is niet vast te stellen.

2.3. Toelating en gebruik van bestrijdingsmiddelen in de melkveehouderij

Wat zijn de belangrijkste bestrijdingsmiddelen voor de melkveehouderij? Welke stoffen zijn toegelaten en welke daarvan worden gebruikt? Op de melkveehouderijen worden bestrijdingsmiddelen gebruikt bij 1) onderhoud grasland, 2) productie voedergewassen, 3) onderhoud van het bedrijfsterrein en –installaties en 4) behandeling van vee. Bij het grasland gaat het om het gebruik van herbiciden bijv. in de cyclus van herinzaai (scheuren grasland), maar ook om de bestrijding van emelten en aaltjes. Bij de voedergewassen gaat het in Nederland vooral om maïs, die vaak in de directe nabijheid van het melkveebedrijf wordt geteeld. Informatie over gebruik van bestrijdingsmiddelen voor voedergewassen in het buitenland is niet in beschouwing genomen, omdat residuen van bestrijdingsmiddelen in de voedselketen en niet in de (Nederlandse) waterketen terechtkomen. Bij de behandeling van het vee gaat het veelal om bestrijding van geleedpotigen (bijv. teken of vliegen) of wormen (nematoden) met biociden.

Tabel 1. Selectie van afzetcijfers (kg) van bestrijdingsmiddelen voor de Nederlandse markt. Alleen voor 2008 was er een uitsplitsing naar belangrijkste actieve stofgroepen en stoffen (bron: Nefyto). # = middel te meten in grasland/maïs voor LM-GBM (Landelijk Meetnet voor GewasBeschermingsMiddelen).

| | 2007 | 2012 | 2013 | 2014 |
|--------------|----------|----------|---------|---------|
| Herbiciden | 2736187 | 2871320 | 2596618 | 2935364 |
| Insecticiden | 179383 | 192064 | 177785 | 189911 |
| Fungiciden | 4708661 | 4151381 | 3861153 | 4168599 |
| Overig | 3116524 | 3282375 | 3304327 | 2324418 |
| Totaal | 10740755 | 10497140 | 9939883 | 9618292 |

2007 in detail, alleen stofgroepen met een minimum hoeveelheid (>) opgenomen in tabel.

| Herbiciden (>150000) | groep | stof | Fungiciden (>140000) | groep | stof |
|----------------------------|--------|--------|----------------------------|---------|---------|
| - Aminofosfonaten | 822243 | | - Dithiocarbamaten | 2659396 | |
| - Fenoxycarbonzuren | 416204 | | - Mancozeb | | 2288541 |
| - MCPA# | | 271093 | - Maneb | | 130087 |
| - Mecoprop-P | | 114042 | - Thiram | | 114397 |
| - 2,4-D | | 31069 | - Captan en verwante | 401762 | |
| - Overige herbiciden | 284441 | | - Captan | | 371202 |
| - Aniliden/Amiden | | 220200 | - Overige fungiciden | 359498 | |
| - Ureumverbindingen | 207263 | | - Nitroverbindingen | 225863 | |
| - Isoproturon | | 140505 | - Ureumverbindingen | 160611 | |
| - Linuron | | 28738 | - Carbamaten | 151487 | |
| - Triazinen en triazinonen | 162115 | | - Benzimidazolen etc. | 144257 | |
| | | | - Carbendazim | | 15675 |
| Insecticiden (>20000) | | | Overige middelen (>130000) | | |
| - Organische fosforverb. | 43380 | | - Fumigantia | 1624431 | |
| - Dimethoat | | 25976 | - Metam-natrium | | 1515055 |
| - Carbamoyl-oximen | 42992 | | - Minerale oliën | 1319538 | |
| - Overige insecticiden | 26828 | | - Groeiremmende mid. | 136649 | |
| - Neonicotinoiden | | 26453 | - Chloormequat | | 74738 |
| - Carbamaten | | 22838 | - Maleinehydrazide | | 28823 |
| - Carbaryl | | 957 | | | |

Er is geen compleet overzicht welke bestrijdingsmiddelen zijn toegelaten in de melkveehouderij. Er zijn in het verleden een aantal studies uitgevoerd die o.a. in kaart hebben gebracht welke middelen zijn toegelaten bij de productie van voedergrassen voor melkvee (bijv. Merkelbach *et al.* 2006). Ook het NIZO (Nederlands Instituut voor Zuivel Onderzoek) houdt een lijst bij van toegelaten bestrijdingsmiddelen voor de productie van voedergrassen (schrift. Mededeling NIZO januari 2017). Dit betreft 118 actieve stoffen (Bijlage I), maar hierin zitten geen herbiciden gebruikt op graslanden en geen biociden. De lijst(en) van relevante toegelaten stoffen uit de literatuur zijn gedeeltelijke verouderd, en zijn alleen gericht op voedergrassen. Het Ctgb (College voor de toelating van gewasbeschermingsmiddelen en biociden) heeft op haar website een database met toelatingen. Vanaf de zomer 2018 zal deze met webfeature services/API's te benaderen zijn, zodat een lijst met bestrijdingsmiddelen toegelaten voor de melkveehouderij met een beperkte inspanning te maken zal zijn o.b.v. selectie van bijv. gewas, toepassing en te bestrijden organismen.

Tabel 2. Gebruik van gewasbeschermingsmiddelen in de Nederlandse landbouw voor 2012 volgens CBS-enquête (bron: online database CBS: Statline).

| StatLine <input type="text" value="zoek op trefwoord"/> <input type="button" value="Q"/> <input type="button" value="thema"/> <input type="button" value="kaart"/> | | | |
|--|---------------------|--|-----------------------------------|
| Gebruik gewasbeschermingsmiddelen in de landbouw; werkzame stof, toepassing | | | |
| 14 juli 2016 meer info | | | |
| Onderwerpen | Hoeveelheid gebruik | | |
| Perioden | Gebruik per jaar | Gebruik in % van totaal werkzame stoffen | Gebruik in % van toepassingsgroep |
| Werkzame stoffen | 2012 | 2012 | 2012 |
| | kg | % | |
| Totaal van alle werkzame stoffen | 5 772 485 | 100,0 | 100,0 |
| Totaal stoffen tegen insecten en mijten | 78 448 | 1,4 | 100,0 |
| Acetamiprid | 1 912 | 0,0 | 2,4 |
| Dimethoat | 3 257 | 0,1 | 4,2 |
| Imidacloprid; tegen insecten | 2 986 | 0,1 | 3,8 |
| Methiocarb; tegen insecten | 8 660 | 0,2 | 11,1 |
| Thiacloprid | 11 654 | 0,2 | 14,9 |
| Totaal stoffen tegen schimmels | 2 690 878 | 46,6 | 100,0 |
| Captan; tegen schimmels | 288 267 | 5,0 | 10,7 |
| Fenpropimorf | 33 909 | 0,6 | 1,3 |
| Fluazinam; tegen schimmels | 44 044 | 0,8 | 1,6 |
| Mancozeb; tegen schimmels | 1 182 179 | 20,5 | 43,9 |
| Zwavel | 103 378 | 1,8 | 3,8 |
| Totaal stoffen tegen onkruiden | 1 533 390 | 26,6 | 100,0 |
| Dimethenamide-P | 137 428 | 2,4 | 9,0 |
| Glyfosaat; tegen onkruid | 150 353 | 2,6 | 9,8 |
| MCPA | 90 206 | 1,6 | 5,9 |
| Metamitron | 145 802 | 2,5 | 9,5 |
| Prosulfocarb | 216 736 | 3,8 | 14,1 |
| Totaal stoffen voor loofddoding | 92 429 | 1,6 | 100,0 |
| Diquat dibromide; loofddoding | 84 389 | 1,5 | 91,3 |
| Totaal stoffen tegen aaltjes (nematoden) | 51 256 | 0,9 | 100,0 |
| Dazomet | 7 725 | 0,1 | 15,1 |
| Oxamyl; tegen aaltjes (nematoden) | 35 472 | 0,6 | 69,2 |
| Totaal stoffen ontsmetting pootgoed | 45 163 | 0,8 | 100,0 |
| Captan; ontsmetting pootgoed | 10 043 | 0,2 | 22,4 |
| Folpet; ontsmetting pootgoed | 5 742 | 0,1 | 12,8 |
| Thiofanaat-methyl; ontsmetting pootgoed | 8 016 | 0,1 | 17,9 |
| Totaal hulpstoffen | 1 065 886 | 18,5 | 100,0 |
| Minerale olie; hulpstof | 1 065 886 | 18,5 | 100,0 |
| Totaal stoffen voor overige toepassingen | 215 034 | 3,7 | 100,0 |
| Chloormequat | 108 498 | 1,9 | 50,5 |
| Chloorprofam; overige toepassingen | 16 730 | 0,3 | 7,8 |
| Daminozide | 24 190 | 0,4 | 11,3 |
| Maleine hydrazide | 34 473 | 0,6 | 16,1 |
| Metaldehyde | 6 591 | 0,1 | 3,1 |

© Centraal Bureau voor de Statistiek, Den Haag/Heerlen 9-2-2017

Tabel 3. Lijst met 16 gewasbeschermingsmiddelen die conform de opzet van het LM-GBM gemeten zouden moeten worden op de meetpunten mais en grasland van het LM-GBM (situatie 2016).

| | | | |
|----------------|----------------------------|-------------------------|-------------|
| amidosulfuron | glyfosaat | nicosulfuron | topramezone |
| bentazon | iodosulfuro-methyl-natrium | pyraclostrobin(e) | |
| dimethenamid-P | isoxadifen-ethyl | sulcotrione | |
| epoxyconazool | MCPA | tembotrione | |
| florasulam | mesotrione | terbuthylazine | |
| fluroxypyr | methiocarb | terbuthylazin,desethyl- | |
| foramsulfuron | s-metolachloor | terbutrin | |

Een vergelijkbare database is de online Gewasbeschermingsdatabank waarin o.a. per gewas en te bestrijden organisme de te gebruiken middelen kunnen worden opgezocht. Er is echter noch bij de Ctgb-database, noch bij de Gewasbeschermingsdatabank een gemakkelijke manier om alle voor de melkveehouderijen relevante stoffen te selecteren. In het Landelijk Meetnet GewasBeschermingsMiddelen (LM-GBM), met grasland/maïs 17 meetpunten is voor de landgebruiksklasse grasland/maïs een lijst van 22 relevante toegelaten middelen vastgesteld (Tabel 3), waarvan de ontwikkelingen de komende jaren gevolgd zal moeten worden (De Weert *et al.* 2017).

Met betrekking tot het gebruik van bestrijdingsmiddelen in de melkveehouderij wordt door het BedrijfsInformatieNet (BIN) jaarlijks bij een steekproef (2015: c. 1500) van landbouwbedrijven informatie verzameld over de bedrijfsvoering door het Wageningen Economic Research (WER, voorheen LEI Landbouw Economisch Instituut). De informatie uit het BIN, waarbij ook melkveehouderijen (inclusief de maisteelt op die bedrijven) worden onderscheiden, over gewasbeschermingsmiddelen is alleen voor groepen van stoffen (bijv. herbiciden), zie Tabel 4 en Fig. 1. Meer gedetailleerde informatie uit het BIN, bijv. op het niveau van individuele middelen is op verzoek (en tegen kosten) verkrijgbaar (schrift. meded. WER, november 2016). Een analyse uit 2012 van het gebruik van gewasbeschermingsmiddelen op melkveehouderijen is echter kosteloos verstrekt door het WER, zie Tabel 5. Hierin staan 53 actieve stoffen vermeld, waaronder 35 herbiciden die 99% van de hoeveelheid actieve stof uitmaken. Van deze stoffen zijn er ca. 18 met een hoog gebruik. Onder de herbiciden zijn glyfosaat en MCPA de belangrijkste actieve stoffen. Door het BIN wordt geen informatie verzameld over het gebruik van biociden op het melkveebedrijf, hoewel een aantal insecticiden in Tabel 4 aanwezig zijn. De online database van het CBS geeft geen informatie over het gebruik van bestrijdingsmiddelen op melkveehouderijen of grasland (schrift. Mededeling CBS).

Tabel 4. Informatie uit het BedrijfsInformatie Netwerk (BIN-WER) over gebruik van gewasbeschermingsmiddelen in de landbouw, hier uitgesplitst per bedrijf per bedrijfstak voor 2015.

Gewasbescherming: kosten, verbruik en milieubelasting - 2015V

| Variabelen | Eenheid | Melkveebee | Akkerbouw |
|---|---------|------------|-----------|
| Kengetallen | | | |
| Oppervlakte cultuurgrond | ha | 52,8 | 64,2 |
| Gewasbeschermingsmiddelenkosten | euro | 1.910 | 25.630 |
| Idem per ha | euro/ha | 36 | 399 |
| Gebruik van chemische middelen (kg werkzame st | | | |
| Totaal werkzame stof per ha | kg | 0,56 | 8,19 |
| Insecticiden | kg | 0 | 0,05 |
| Fungiciden | kg | 0,07 | 3,33 |
| Herbiciden | kg | 0,44 | 2,58 |
| Nematiciden | kg | 0,04 | 0,12 |
| Overig | kg | 0,02 | 2,12 |



Figuur 1. Trend van gebruik van actieve stoffen (kg) van gewasbeschermingsmiddelen en kosten (€) per hectare in de melkveehouderij. Bron: BIN-WER.

Tabel 5. Gebruik van gewasbeschermingsmiddelen op grasland in 2012 in Nederland op basis van het BIN-WER, geëxtrapoleerd door WER naar geheel Nederland. w.s. = werkzame stof in kg. Bron: BIN-WER. De actieve stoffen met een hoog aandeel in kg of kg/ha w.s. zijn gemarkeerd. # = middel te meten in grasland/mais voor LM-GBM; #? mogelijk identieke stof (andere schrijfwijze?), mogelijk ook LM-GBM-middel?

| Groep/werkzame stof | totaal gebruik w.s. (kg) | ha met stof gebruik | aandeel hectare (%) | w.s. kg/ha met gebruik | aantal bedrijven (populatie) | aandeel bedrijven (%) |
|---|--------------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Fungicide totaal | 233 | 8.956 | 1 | 0,03 | 217 | 1 |
| Azoxystrobin | 32 | 35 | 0 | 0,92 | 14 | 0 |
| Bixafen | 20 | 3.563 | 0 | 0,01 | 61 | 0 |
| Cymoxanil | 1 | 846 | 0 | 0,00 | 78 | 0 |
| Difenoconazool | 9 | 35 | 0 | 0,25 | 14 | 0 |
| Epoxiconazool# | 8 | 2.338 | 0 | 0,00 | 12 | 0 |
| Fenpropimorf | 9 | 2.338 | 0 | 0,00 | 12 | 0 |
| Kresoxim-methyl | 8 | 2.338 | 0 | 0,00 | 12 | 0 |
| Mancozeb | 77 | 3.183 | 0 | 0,02 | 90 | 0 |
| Mesosulfuron-methyl | 3 | 3.563 | 0 | 0,00 | 61 | 0 |
| Prothioconazool | 66 | 5.738 | 1 | 0,01 | 113 | 0 |
| Groeieregulator totaal | 342 | 3.563 | 0 | 0,10 | 61 | 0 |
| Chloormequat | 325 | 3.563 | 0 | 0,09 | 61 | 0 |
| Trinexapac-ethyl | 18 | 3.563 | 0 | 0,01 | 61 | 0 |
| Herbicide/doodspuitmiddel totaal | 189.314 | 584.222 | 74 | 0,32 | 15.439 | 63 |
| 2,4-D | 781 | 25.244 | 3 | 0,03 | 651 | 3 |
| 2,4-DB | 1.022 | 6.720 | 1 | 0,15 | 158 | 1 |
| Amitrol | 15 | 1.921 | 0 | 0,01 | 61 | 0 |
| Atrazin | 56 | 3.336 | 0 | 0,02 | 61 | 0 |
| Bentazon # | 491 | 11.417 | 1 | 0,04 | 244 | 1 |
| Bifenox | 486 | 9.021 | 1 | 0,05 | 151 | 1 |
| Clopyralid | 1 | 2.114 | 0 | 0,00 | 61 | 0 |
| Dicamba | 63 | 16.805 | 2 | 0,00 | 389 | 2 |
| Dimethenamide# | 151 | 747 | 0 | 0,20 | 34 | 0 |
| DimethenamideP# | 2.656 | 22.019 | 3 | 0,12 | 414 | 2 |
| Ethofumesaat | 46 | 3.098 | 0 | 0,01 | 61 | 0 |
| Fenmedifam | 82 | 3.098 | 0 | 0,03 | 61 | 0 |
| Florasulam# | 298 | 328.180 | 41 | 0,00 | 7.570 | 31 |

| Groep/werkzame stof | totaal gebruik w.s. (kg) | ha met stof gebruik | aandeel hectare (%) | w.s. kg/ha met gebruik | aantal bedrijven (populatie) | aandeel bedrijven (%) |
|---------------------------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------|------------------------------|------------------------------------|-----------------------------|
| Fluazifop-P-butyl | 11 | 1.285 | 0 | 0,01 | 91 | 0 |
| Flumioxazin | 55 | 1.699 | 0 | 0,03 | 111 | 0 |
| Fluoroxypyr-meptyl#? | 15.029 | 317.979 | 40 | 0,05 | 7.518 | 31 |
| Fluroxypyr# | 14.002 | 369.614 | 47 | 0,04 | 8.891 | 36 |
| Fluroxypyr meptyl#? | 1.031 | 28.408 | 4 | 0,04 | 494 | 2 |
| Foramsulfuron# | 422 | 8.414 | 1 | 0,05 | 171 | 1 |
| Glyfosaat# | 70.844 | 348.538 | 44 | 0,20 | 9.001 | 37 |
| Iodosulfuron-methyl-natrium# | 24 | 15.208 | 2 | 0,00 | 293 | 1 |
| Ioxynil octanoaat | 65 | 4.085 | 1 | 0,02 | 100 | 0 |
| Isoxaflutool | 113 | 4.327 | 1 | 0,03 | 122 | 0 |
| Linuron | 31 | 5.496 | 1 | 0,01 | 151 | 1 |
| MCPA# | 67.309 | 364.163 | 46 | 0,18 | 9.306 | 38 |
| Mecoprop-P | 9.800 | 140.809 | 18 | 0,07 | 3.568 | 15 |
| Mesotrione# | 202 | 13.882 | 2 | 0,01 | 223 | 1 |
| Metamitron | 319 | 1.020 | 0 | 0,31 | 91 | 0 |
| Monolinuron | 1 | 2.398 | 0 | 0,00 | 91 | 0 |
| Nicosulfuron# | 88 | 14.226 | 2 | 0,01 | 223 | 1 |
| S-metolachloor# | 2.379 | 12.771 | 2 | 0,19 | 281 | 1 |
| Sulcotrion# | 366 | 3.573 | 0 | 0,10 | 61 | 0 |
| Tembotrione# | 15 | 6.224 | 1 | 0,00 | 81 | 0 |
| Terbutylazin# | 990 | 16.943 | 2 | 0,06 | 335 | 1 |
| Topramezone# | 12 | 1.675 | 0 | 0,01 | 20 | 0 |
| Triclopyr | 283 | 20.433 | 3 | 0,01 | 571 | 2 |
| Hulpstof totaal | 837 | 7.654 | 1 | 0,11 | 120 | 0 |
| Minerale olie | 837 | 7.654 | 1 | 0,11 | 120 | 0 |
| Insecticide/acaricide totaal | 206 | 11.968 | 2 | 0,02 | 232 | 1 |
| Acetamiprid | 37 | 5.488 | 1 | 0,01 | 122 | 0 |
| Deltamethrin | 3 | 4.316 | 1 | 0,00 | 91 | 0 |
| Methiocarb# | 166 | 6.480 | 1 | 0,03 | 110 | 0 |
| Niet in te delen middel totaal | 8 | 6.497 | 1 | 0,00 | 151 | 1 |
| Metaldehyde | 8 | 6.497 | 1 | 0,00 | 151 | 1 |
| Reinigingsmiddel totaal | 30 | 4.316 | 1 | 0,01 | 91 | 0 |
| Alkyldimethylbenzylammoniumchloride | 30 | 4.316 | 1 | 0,01 | 91 | 0 |
| Totaal op grasland | 190.970 | 792.081 | | 0,24 | 24.478 | |

Samengevat is er voor de melkveehouderij geen compleet en recent overzicht van relevante toegelaten of gebruikte bestrijdingsmiddelen. Nieuwe applicaties van de Ctgb-toelatingendatabase die na de zomer 2017 beschikbaar komen zouden wel een compleet overzicht van toegelaten middelen in de melkveehouderij kunnen geven. Ook de jaarlijkse informatie over bestrijdingsmiddelen op melkveebedrijven verzameld in het kader van het BIN zou met de nodige aanpassingen ook een compleet overzicht kunnen geven van de gebruikte middelen in de melkveehouderij. Vooral nog lijkt de recente lijst van de te meten middelen in het kader van het LM-GBM voor het landgebruik grasland/maïs het meest bruikbaar voor deze studie, die betreft echter alleen gewasbeschermingsmiddelen (en geen biociden etc.). Apart aandacht wordt gevraagd voor de groep van minerale oliën.

2.4. Probleemstoffen in het oppervlaktewater

Het feit dat bestrijdingsmiddelen kunnen worden gebruikt in de melkveehouderij hoeft nog niet te betekenen dat ze echt gebruikt worden en als ze gebruikt worden dat ze in te hoge concentraties in het oppervlaktewater terechtkomen. In deze paragraaf gaan we in op de middelen die nationaal een probleem zijn en daarna op de middelen met een relatie met mais en grasland. In Tabel 6 zijn de belangrijkste middelen van de nationale prioriteringslijst opgenomen.^{1,2} Totaal zijn er 94 normoverschrijdende stoffen in de periode 2013-2015 (bijlage II voor complete lijst). De stoffen die het meest bijdragen aan de normoverschrijdingen zijn imidacloprid, azoxystrobin, dinoterb, esfenvaleraat, carbendazim en hexachloorbutadieen. Opvallend is dat 11 van de 30 probleemstoffen geen toelating meer hebben.

Naast de nationale lijst is nader uitgezocht welke stoffen een duidelijke relatie hebben met grasland: 1) voorkomen van bestrijdingsmiddelen op graslandmeetpunten, 2) koppeling tussen oppervlakte mais en grasland in een afwateringseenheid en bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater en 3) resultaten voor mais en grasland van het LM-GBM.

Tabel 6. Belangrijkste normoverschrijdende (MKN/MTR) bestrijdingsmiddelen in 2013-2015 in Nederland. Weergegeven zijn stoffen met $\geq 4\%$ normoverschrijding. nr. = stofnummer; toelating (2015): unkn. = unknown; type: PPP= gewasbeschermingsmiddel, B=biocide, OA=andere toepassingen; groep: Insect.= insecticide, Fung. = fungicide, Ac. = acaricide, Mol. = molluscicide, BRep. = bird repellent, Met. = metaboliet; moederst.: parent = moederstof, met. = metaboliet; prior. = Europese prioriteringsklasse; score = o.b.v. mate van normoverschrijding, aantal normoverschrijdende meetpunten, e.d., no% = % normoverschrijding; # = middel te meten in mais en grasland voor LM-GBM. Ordening naar % normoverschrijding.

| nr | naam stof | toelating | type | groep | moederst.prior. | score | no% |
|------|---------------------------|-----------|--------|--------------------|-----------------|-------|-------------|
| 231 | imidacloprid | yes | PPP+ B | Insect. | parent | 2 | 70526 41.24 |
| 489 | azoxystrobin | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 10341 22.48 |
| 76 | dinoterb | no | PPP | Herb. | parent | 2 | 324 13.48 |
| 86 | esfenvaleraat | yes | PPP | Insect. | parent | 2 | 5273 12.18 |
| 43 | carbendazim | yes | B | Fung. | parent | 2 | 3560 10.96 |
| 104 | hexachloorbutadieen | unkn. | PPP | Fung. | parent | 1 | 3006 10.74 |
| 460 | ETU | yes | PPP | Met. | met. | 2 | 646 9.64 |
| 103 | hexachloorbenzeen | unkn. | PPP | Fung. | parent | 1 | 2593 9.36 |
| 1357 | fluoxastrobin (, trans-) | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 587 9.32 |
| 343 | endosulfan | no | PPP | Insect./Ac. | parent | 1 | 133 8.89 |
| 147 | pendimethalin | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 1508 8.67 |
| 212 | heptachloor-epoxide, cis- | no | PPP | Insect. | met. | 1 | 2305 8.60 |
| 1056 | thiacloprid | yes | PPP | Insect. | parent | 2 | 1803 8.54 |
| 807 | cypermethrin-alfa | yes | PPP+ B | Insect./Ac. | parent | 2 | 976 7.12 |
| 756 | pyraclostrobin# | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 669 6.63 |
| 149 | pirimifos-methyl | yes | PPP | Insect./Ac. | parent | 2 | 1997 6.53 |
| 125 | methiocarb# | yes | PPP | Insect./Mol./BRep. | parent | 2 | 1391 6.47 |
| 438 | DDT, 24 | no | PPP | Insect. | parent | 2 | 949 6.08 |
| 115 | linuron | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 955 5.49 |
| 524 | diethyltoluamide (DEET) | yes | PPP+ B | Ins. | parent | 2 | 614 5.04 |
| 435 | DDD, 44 | no | PPP | Met. | met. | 2 | 534 4.85 |
| 775 | spinosad | yes | PPP+ B | Insect. | parent | 2 | 541 4.70 |
| 178 | telodrin | no | PPP | Insect. | parent | 2 | 426 4.64 |
| 137 | metazachloor | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 577 4.55 |
| 434 | DDD, 24 | no | PPP | Met. | met. | 2 | 291 4.55 |
| 105 | heptachloor-epoxide | no | PPP | Insect. | met. | 1 | 76 4.49 |
| 496 | cyhalothrin, lambda- | yes | PPP+ B | Insect./Ac. | parent | 2 | 719 4.41 |
| 932 | fipronil | yes | PPP+ B | Insect./Ac. | parent | 2 | 581 4.40 |
| 436 | DDE, 24 | no | PPP | Met. | met. | 2 | 367 4.22 |
| 41 | captan | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 166 4.05 |

¹ http://www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl/media/23141/-Lijst_Prioritering_Probleemstoffen_2013_2015.pdf

² Naast deze nationale prioriteringslijst bestrijdingsmiddelen heeft de Bestrijdingsmiddelenatlas ook andere nationale toplistten per norm o.b.v. van een simpelere berekeningswijze met vergelijkbare resultaten. <http://www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl/atlas/normoverschrijdingen/stoffen-samen/top-probleemstoffen.aspx>

Voor 2015 is uitgewerkt hoeveel oppervlakte grasland en mais er rond meetpunten voorkomen en welke bestrijdingsmiddelen hoge gehalten en normoverschrijdingen hebben in de meetpunten met veel grasland³. In totaal zijn er 132 bestrijdingsmiddelen (incl. metabolieten) die conform een aantal criteria (zie voetnoot) mogelijke probleemstoffen zijn. De complete lijst hiervan is opgenomen in Bijlage III. Voor een selectie (41) van de belangrijkste probleemstoffen rond grasland meetpunten, zie Tab. 7.

Tab. 7. Bestrijdingsmiddelen in grasland (=grl, % in 2 klassen) meetpunten in Nederland die in 2015 in een van de klassen op één van de meetpunten tenminste 50 x normoverschrijdend (JG-MKN/MTR) was of op één van de meetpunten een maximum concentratie had van tenminste 5000 ng/L. K_{ow} =lipofiliteit (vetminnendheid); *=som isomeren; - niet aanwezig. Stoffen gesorteerd naar concentratie in klasse >30% grasland, # =middel te meten in mais en grasland voor LM-GBM.

| nr | stof | Maximum normoverschrijding | | Maximum concentratie (ng/L) | | K_{ow} |
|------|------------------------------|----------------------------|------------|-----------------------------|------------|----------|
| | | >30% grl | 10-30% grl | >30% grl | 10-30% grl | |
| 73 | dimethomorf | 1.12 | 1.48 | 56000.00 | 40000.00 | 2.36 |
| 22 | aminomethylfosforzuur (AMPA) | 0.11 | 0.11 | 9400.00 | 9900.00 | -2.47 |
| 59 | diazinon | 16.53 | - | 7100.00 | - | 3.86 |
| 593 | tetrahydroftaalimide (THPI) | 0.01 | 0.01 | 5500.00 | 1600.00 | 0.30 |
| 35 | bupirimaat | 0.05 | 0.01 | 5400.00 | 410.00 | 2.68 |
| 74 | dimethoat | 13.24 | 33.90 | 4500.00 | 14000.00 | 0.72 |
| 47 | chloridazon | 0.02 | 0.06 | 2300.00 | 8600.00 | 0.76 |
| 43 | carbendazim | 1.25 | 19.21 | 2200.00 | 34000.00 | 1.55 |
| 118 | MCPA# | 0.44 | 9.07 | 2000.00 | 75000.00 | 2.52 |
| 121 | mecoprop | 0.02 | 0.06 | 2000.00 | 10000.00 | 2.94 |
| 150 | pirimicarb | 3.06 | 14.40 | 1900.00 | 7700.00 | 1.40 |
| 1299 | flonicamid | 0.01 | 0.05 | 1700.00 | 7300.00 | 0.50 |
| 26 | bentazon# | 0.00 | 0.02 | 1600.00 | 6600.00 | 1.67 |
| 115 | linuron | 1.29 | 13.63 | 1400.00 | 7200.00 | 2.91 |
| 231 | imidacloprid | 28.92 | 1014.86 | 1300.00 | 24000.00 | 0.56 |
| 112 | iprodion | 0.69 | 56.09 | 960.00 | 35000.00 | 2.85 |
| 489 | azoxystrobin | 6.32 | 714.29 | 820.00 | 40000.00 | 1.58 |
| 172 | triazofos | 610.00 | - | 610.00 | - | 3.37 |
| 127 | metalaxyl | 0.01 | 0.03 | 440.00 | 5800.00 | 1.70 |
| 460 | ETU | 74.00 | 1536.00 | 370.00 | 9900.00 | -0.49 |
| 496 | cyhalothrin, lambda- | 16500.00 | 1000.00 | 330.00 | 20.00 | 6.85 |
| 125 | methiocarb# | 112.50 | 15.00 | 320.00 | 30.00 | 2.87 |
| 977 | methoxyfenozide | 0.94 | 22.03 | 280.00 | 7700.00 | 3.48 |
| 1056 | thiacloprid | 4.72 | 330.25 | 140.00 | 12000.00 | 2.33 |
| 775 | spinosad | 4.58 | 83.33 | 110.00 | 2000.00 | 5.61 |
| 86 | esfenvaleraat | 600.00 | 500.00 | 60.00 | 50.00 | 6.76 |
| 149 | pirimifos-methyl | 60.00 | 144.00 | 30.00 | 220.00 | 4.00 |
| 932 | fipronil | 428.57 | 800.00 | 30.00 | 67.00 | 6.64 |
| 807 | cypermethrin-alfa | 333.33 | 222.22 | 30.00 | 20.00 | 6.38 |
| 7 | deltamethrin | 9677.42 | 6451.61 | 30.00 | 20.00 | 6.18 |
| 32 | bromofos-ethyl | 100.00 | - | 20.00 | - | 6.09 |
| 10 | abamectine | 10.00 | 130.00 | 10.00 | 130.00 | 4.48 |
| 105 | heptachloor-epoxide* | 50000.00 | 50000.00 | 10.00 | 10.00 | 4.56 |
| 552 | pyriproxyfen | 333.33 | - | 10.00 | - | 5.55 |
| 438 | DDT, 24 | 83.50 | 1666.67 | 0.50 | 10.00 | 6.79 |
| 212 | heptachloor-epoxide, cis- | 258.00 | 271.50 | 0.05 | 0.06 | 4.56 |
| 890 | cyromazine | - | 9.14 | - | 21000.00 | 0.96 |
| 1038 | spiromesifen | - | 52.00 | - | 130.00 | 6.08 |
| 148 | permethrin | - | 300.00 | - | 60.00 | 7.43 |
| 6 | dichloorvos | - | 66.67 | - | 40.00 | 0.60 |
| 178 | telodrin | - | 7142.86 | - | 10.00 | 4.51 |

³ De oppervlakte grasland of mais in een straal van 250 m rond een meetpunt is bepaald. Er is gebruik gemaakt van de BRP, Basisregistratie Gewaspercelen, 2014. Voor de mate van normoverschrijding is de JG-MKN, JaarGemiddelde MilieuKwaliteitsNorm gebruikt. Er is een verdeling van oppervlaktes gemaakt in klassen, <10% grasland (50% meetpunten), 10-30% grasland (25% meetpunten) en >30% grasland (25% meetpunten). Alleen de middelen met tenminste één normoverschrijdend meetpunt in een van de graslandklassen of met één meetpunt met tenminste een concentratie van 0,1 µg/L (100 ng/L) zijn meegenomen in de analyse.

Er is een grote overlap in samenstelling van stoffen tussen beide graslandklassen, waarbij opvalt dat de maximum concentraties van bestrijdingsmiddelen in de klasse 10-30% grasland vaak hoger zijn dan in de klasse >30% grasland, wat waarschijnlijk samenhangt met het grotere aandeel akkerbouw rond die meetpunten (zie ook Fig. 2, blz. 15). De stoffen met de hoogste maximum concentraties zijn MCPA, dimethomorf, iprodion, carbendazim en imidacloprid. Van deze stoffen hebben 29 van de 41 een maximum concentratie van meer dan 100 ng/L (waarvan 23 >5000 ng/L) en 32 stoffen hebben op tenminste één meetpunt een normoverschrijding (waarvan 24 >50x normoverschrijding).

In Tabel 8 zijn de correlaties tussen oppervlakte grasland of oppervlakte mais in een afwateringseenheid uitgezet enerzijds tegen concentraties en normoverschrijdingen van de stoffen in het oppervlaktewater anderzijds. Dit is een van de producten rond de koppeling landgebruik en bestrijdingsmiddelen in de Bestrijdingsmiddelenatlas. Deze wordt alleen getoond voor stoffen die toegelaten (situatie 2008⁴) zijn voor het grasland of mais. Er zijn dan 16 stoffen voor beide typen landgebruik waarbij er een significante correlatie is tussen het oppervlakte grasland of mais en de concentratie in het oppervlaktewater. Er zijn geen correlaties vastgesteld met normoverschrijdingen.

Tabel 8. Koppeling tussen oppervlakte grasland of mais per afwateringseenheid en bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater in Nederland. Dit is een product uit de bestrijdingsmiddelingsatlas⁵.

Correlatie concentraties en normoverschrijdingen van stoffen per type landgebruik

Correlaties grasland en stoffen – periode 2013 - 2015

| STOF | SIGNIFICANTIE | CORRELATIE |
|-----------------------|---------------|-----------------------|
| abamectine | zeer sterk | gemeten concentraties |
| bifenox | zeer sterk | gemeten concentraties |
| fipronil | zeer sterk | gemeten concentraties |
| triadimenol | zeer sterk | gemeten concentraties |
| triclopyr | zeer sterk | gemeten concentraties |
| isoxaflutool | sterk | gemeten concentraties |
| triflusafluron-methyl | sterk | gemeten concentraties |
| cyproconazool | aanwezig | gemeten concentraties |
| fluazinam | aanwezig | gemeten concentraties |
| sulcotrione | aanwezig | gemeten concentraties |
| tebuconazool | aanwezig | gemeten concentraties |
| teflubenzuron | aanwezig | gemeten concentraties |

Toelichting bij dit product

Correlatie concentraties en normoverschrijdingen van stoffen per type landgebruik

Correlaties mais en stoffen – periode 2013 - 2015

| STOF | SIGNIFICANTIE | CORRELATIE |
|---------------------|---------------|-----------------------|
| jodosulfuron-methyl | zeer sterk | gemeten concentraties |
| nicosulfuron | zeer sterk | gemeten concentraties |
| terbutylazin | zeer sterk | gemeten concentraties |
| fenpropimorf | aanwezig | gemeten concentraties |
| mesotrione | aanwezig | gemeten concentraties |
| sulcotrione | aanwezig | gemeten concentraties |

⁴ Medio 2018 zal eindelijk gebruik gemaakt kunnen worden van recentere toelatingsinformatie door het online elektronisch toegankelijk beschikbaar stellen door het Ctgb van deze informatie.

⁵ <http://www.bestrijdingsmiddelenatlas.nl/atlas/koppeling-met-landgebruik/correlatie-concentraties-en-normoverschrijdingen-van-stoffen-per-type-landgebruik.aspx>

Het LM-GBM (De Weert *et al.* 2017) bestaat uit 97 meetpunten, waarvan er 17 zijn gekoppeld aan grasland/mais, vooral in het oosten en zuiden van Nederland. Voor 2015 is er op één meetpunt een normoverschrijding geconstateerd voor methiocarb en voor vijf meetpunten voor desethyl-terbutylazine, alle overschrijdingen meer dan 5 x de (ecologische) norm. Hierbij moet worden aangetekend dat sinds de publicatie van deze resultaten de norm voor desethyl-terbutylazine *naar boven* (dus minder streng) is bijgesteld.

Samengevat is er complete nationale lijst van probleemstoffen die jaarlijks vernieuwd wordt. De laatste versie bevat 94 middelen. Voor de bepaling van de relevante probleemstoffen voor graslandpunten zijn een aantal verschillende methoden gebruikt en vergeleken. De analyse van de bestrijdingsmiddelen op graslandmeetpunten sluit het meeste aan bij het doel van deze studie. Er is een lijst van 132 middelen, waarvan de maximum concentraties verder worden beschouwd in de risicoanalyse.

2.5. Blootstellingsroutes via het water

Een belangrijk element uit de risicoanalyse is vast te stellen wat de belangrijke blootstellingsroutes zijn. In deze studie zijn dat de blootstellingsroutes via het (drink)water. Er is een literatuurstudie gedaan naar voorkomen van bestrijdingsmiddelen in melk, en de ca. 85 geselecteerde artikelen zijn o.a. geanalyseerd op melding van blootstellingsroutes. Het leeuwendeel van de artikelen waarbij een blootstellingsroute wordt onderzocht en vermeld, focust op ruwvoer en in slechts in beperkt aantal studies wordt (ook) drinkwater voor koeien in beschouwing genomen, waarbij bestrijdingsmiddelen wel (bijv. Sereda *et al.* 2009, Fagnani *et al.* 2011) of niet (bijv. Da Silva *et al.* 2014, , Sharma *et al.* 2016) aangetroffen werden. Hierbij wordt zelden de route benoemd (bijv. Lara *et al.* 2016, ontsmetten van water om spenen van uiers schoon te maken om besmetting te voorkomen), hoogstens dat het oppervlaktewater is onderzocht op het voorkomen van bestrijdingsmiddelen.

Uit Nederland is één praktijkonderzoek van LTO-noord bekend (Project kwaliteitsmanagement melkveehouderij uitmondend in een kwaliteitshandboek) waarin aandacht is besteed aan het drinkwater in de stal. Het gaat dan echter om algemene fysisch-chemische kenmerken van het water, zoals ijzergehalte, en niet om verontreinigende stoffen zoals bestrijdingsmiddelen of schoonmaakmiddelen. Geconstateerd wordt in het praktijkonderzoek dat verbetering van de drinkwaterkwaliteit een belangrijk aandachtspunt is.

In de Nederlandse situatie kunnen drie bronnen van water voor het melkvee worden onderscheiden:

- oppervlaktewater (slootwater);
- grondwater en;
- leidingwater.

Grondwater wordt vaak gewonnen in de directe omgeving van het bedrijf en kan historische verontreinigingen bevatten, niet alleen van bestrijdingsmiddelen, maar ook van te hoge gehalten aan nutriënten (nitraat etc.).

Voor het melkvee is het relevant om vervolgens een onderscheid te maken in seizoen:

- zomerhalfjaar, voor koeien met een weidegang;
- winterhalfjaar (en 's nachts), als melkvee op stal staat.

Een ander mogelijk relevant onderscheid is de toepassing van water:

- drinkwater;
- beregening land;
- schoonspuiten vee/schoonmaken spenen uiers;
- reinigen installaties.

Op grond van deze indelingen en overwegingen zijn de volgende routes te onderscheiden

Melkvee in grasland (zomerhalfjaar)

- 1) drinkt oppervlaktewater
 - a. direct (dan ook opname van gronddeeltjes uit oever/slootkant);
 - b. via weidepompjes (waarschijnlijk veelal oppervlaktewater)
- 2) eet gras
 - a. dat is berekend met oppervlaktewater (en gronddeeltjes);
 - b. waarop mest of bagger is toegepast, mogelijk met bestrijdingsmiddelenresiduen.

Een additionele mogelijke veldroute is ook: oppervlaktewater wordt gebruikt voor het maken van spuitoplossingen, en vervolgens voor het bespuiten van het grasland of mais.

Melkvee in stal ('s nachts en winterhalfjaar)

- 3) drinkt water (oppervlaktewater, grondwater of leidingwater)
- 4) schoonmaken koeien (waarschijnlijk vnl. uiers)
- 5) reinigen apparatuur met waarschijnlijk vnl. leidingwater en ontsmettingsmiddelen
- 6) behandeling melkvee of stal met ontwormingsmiddelen of insecticiden

De belangrijkste route lijkt route 1a, vooral ook vanwege de opname van gronddeeltjes waaraan voornamelijk de meer lipofiele bestrijdingsmiddelen sterk aan gebonden kunnen zijn. Route 6 valt eigenlijk buiten de scope van de studie, maar valt ook buiten de voedselketen voor melkvee.

3. Risico-inschatting en – beoordeling

3.1. Algemeen

Uit het voorgaande hoofdstuk is een lijst van 132 stoffen geselecteerd, die tot de mogelijke probleemstoffen voor de melkveehouderij kunnen worden gerekend. Welke van deze stoffen een probleem voor de kwaliteit van melk vormen, is onderwerp van dit hoofdstuk. Nagegaan wordt op welke verschillende manieren concentraties van een stof in het oppervlaktewater herleid kunnen worden tot een concentratie in melk, inclusief welke fysisch-chemische eigenschappen van stoffen voor opname in melk het relevantst zijn. Tenslotte wordt geschat welke van de stoffen mogelijk het grootste probleem vormen voor de voedselveiligheid. Deze uitwerking is slechts indicatief van aard. Een volledige uitwerking vraagt per stof een meer gedetailleerde toxicologische uitwerking.

3.2. Van concentraties in water naar concentraties in melk

De belangrijkste blootstellingsroute via drinkwater voor koeien is waarschijnlijk via het oppervlaktewater, waarbij ook mogelijk gronddeeltjes worden opgenomen. De gronddeeltjes zijn van belang omdat hieraan de slecht in water oplosbare middelen gebonden kunnen zijn. Na het drinken, vinden er in de koe verschillende processen plaats, die het uiteindelijke lot bepalen of en in welke mate de bestrijdingsmiddelen in de melk terechtkomen. Er kan afbraak plaatsvinden (microbieel in de magen, of na opname in het bloed in de lever), opslag (bijv. in vetweefsel of in het melkvet) en uitscheiding (via faeces en urine, maar ook via melk). De mate waarin dit gebeurt, hangt ook weer af van de eigenschappen van de bestrijdingsmiddelen, zoals bijv. vetoplosbaarheid en persistentie.

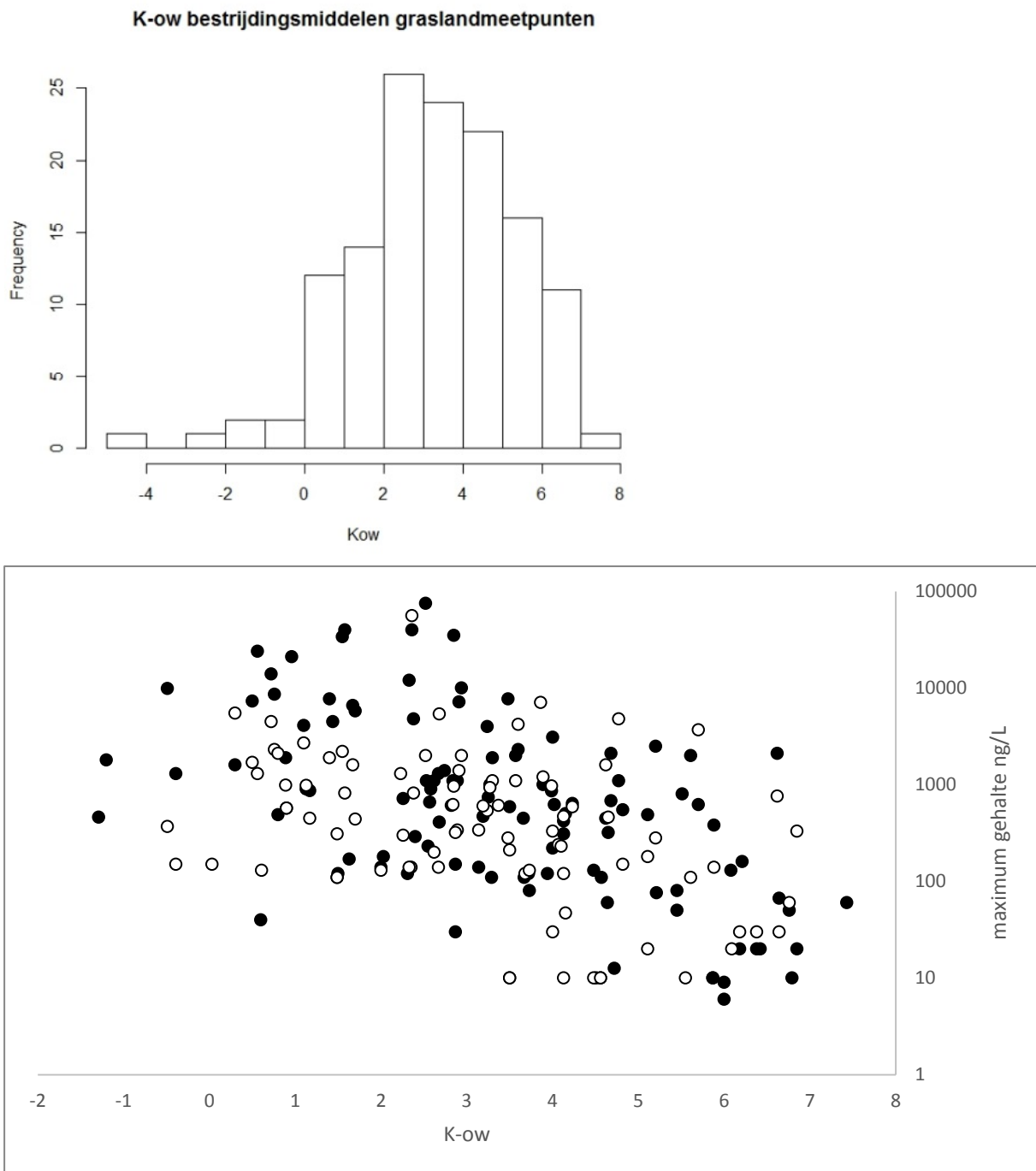
Er zijn verschillende werkwijzen om gehalten van bestrijdingsmiddelen in dieren af te leiden van de gehalten in het milieu (hier water). Het meest geavanceerd zijn de zogenaamde compartimentsmodellen, waarbij processen (zoals omzetting of opslag) in een aantal belangrijke compartimenten van het dier met wiskundige vergelijkingen worden gelinkt of farmokinetische studies op basis van empirisch onderzoek (bijv. Cerkvenik-Flajs *et al.* 2007, Ocampo-Camberos *et al.*, 2010). Voorbeelden van compartimentmodellen voor vee zijn: OMEGA (o.a. Hendriks *et al.* 2007), PBPBK (MacLachlan, 2007), RAIDAR, ACC/HUMAN, CKow (Takaki *et al.*, 2015).

Een tweede groep van methoden zijn simpele verdelingsregels tussen gehalten in het milieu en in het dier (vlees of melk). Deze regels gaan dus niet uit de fysiologische processen zoals in de compartimentsmodellen. Voorbeelden van dergelijke regels zijn: bioconcentratie algoritmes (Birak *et al.* 2001), biomagnificatiefactoren (Cullen & Connell, 1994), biotransfer factoren (Hendriks *et al.* 2007). Een aparte deel van deze regels zijn de QSARs (Quantitative Structure Activity Relationships). Hierbij wordt de fysisch-chemische eigenschappen van diverse stoffen in bijv. melk gerelateerd aan kwaliteitskenmerken van melk (bronnen) (bijv. Muhammed *et al.* 2012, 2013, Picinin *et al.*, 2017).

Een van de belangrijke fysisch-chemische eigenschappen van bestrijdingsmiddelen voor opname in melk is de K_{ow} , de octanol-water partiticoëfficiënt. Het is een maat voor de lipofilie (vetminnendheid) van een middel. Hoe hoger de waarde, des te makkelijker wordt het in vet opgeslagen. Een voorbeeld van een lipofiel bestrijdingsmiddel is DDT. Vanwege de indicatieve karakter van deze studie is alleen de k_{ow} verder in beschouwing genomen.⁶ Het merendeel van de wetenschappelijke literatuur over bestrijdingsmiddelen in melk heeft betrekking op de lipofiele middelen. Kan & Meijer (2007) wijzen in hun review erop dat de meeste middelen gemetaboliseerd en uitgescheiden worden, met uitzondering van persistente middelen (bijv. dioxines). Zelfs 20-30 jaar na het verbod op gebruik van persistente middelen als bijv. DDT worden deze middelen nog steeds aangetroffen in het milieu (ook in Nederland, zie Tab. 6) en in een aantal andere landen ook in zuivel, al dan niet in concentraties die consumptienormen overschrijden.

⁶ De waarden voor de K_{ow} zijn voor het leeuwendeel van de stoffen afgeleid met behulp van Estimation Programs Interface (EPI) Suite™ ontwikkeld door de US Environmental Protection Agency's (EPA) Office of Pollution Prevention and Toxics and Syracuse Research Corporation (SRC).

Welke middelen zijn nu belangrijk uit oogpunt van kwaliteit van melk? Het is niet alleen een kwestie van maximum concentraties en fysisch-chemische eigenschappen van de bestrijdingsmiddelen. Een middel moet ook nog een bepaalde toxiciteit hebben voor mensen na consumptie van de melk (of melkproducten). Hiervoor zijn de maximum concentraties vergeleken met de consumptienorm MRL, maximum residu limiet, voor bestrijdingsmiddelen in melk. Er zijn twee lijsten gemaakt van: 1) lipofiele stoffen met een minimum concentratie, en 2) stoffen met een ratio van maximum concentratie/MRL. Van deze lijsten zijn de belangrijkste stoffen uiteindelijk gecombineerd.



Figuur 2. Boven: Verdeling van de K_{ow} van de 132 bestrijdingsmiddelen die normoverschrijdend zijn of in hoge gehalten voorkomen op graslandmeetpunten in 2015 in Nederlandse oppervlaktewateren. Onder: verband tussen K_{ow} (<-2 niet in figuur) en maximum concentratie (<1 ng/L niet in figuur) op graslandmeetpunten (zwart rondje 10-30% grasland, open rondje: >30% grasland) in 2015 in Nederlandse oppervlaktewateren. Zowel de K_{ow} als de concentratie zijn op een logaritmische schaal.

In Tab. 7, Fig. 2 en Bijlage III zijn voor alle middelen, die normoverschrijdend of in gehalten >100 ng/L bij graslandmeetpunten zijn aangetroffen, de K_{ow} en de maximum concentraties weergegeven. Er zijn 22 (16,6%) van de 132 stoffen met een K_{ow} >5,5. Als we K_{ow} uitzetten tegen de maximumconcentraties op graslandmeetpunten in Nederland in 2015, dan zien we dat van deze 22 stoffen met een k_{ow} >5,5 er acht (8) zijn met een maximumgehalte van meer 100 ng/L: lambda-cyhalothrin, trifloxystrobin, spiroadiclofen, spiromesifen, kresoxim-methy, dodemorf, spinosad en pencycuron. Geen van deze middelen zit in de lijst van te meten stoffen van de grasland/mais meetpunten voor het LM-GBM. Over het algemeen neemt de maximumconcentratie van bestrijdingsmiddelen sterk af met een toename van de lipofiliteit (Fig. 2). De lijst van de acht (8) lipofiele stoffen met een maximum concentratie > 100 ng/L is een eerste deellijst van middelen die mogelijk een probleem vormen voor de melk.

Voor de tweede lijst gaan we uit van de *quick and dirty* benadering dat de maximum concentratie in het oppervlaktewater (ng/L) ook de concentratie in de melk (ng/kg) is, om deze concentratie vervolgens te vergelijken met de MRL. Dit is voor de goed oplosbare stoffen een worst case benadering, omdat een groot deel van deze stoffen vaak direct via faeces en urine worden uitgescheiden. Voor de meer accumulerende, vetoplosbare, stoffen is deze benadering ook een worst case, maar in mindere mate. In geval van melk(vet) is sprake van permanente uitscheiding, zodat concentraties nooit hoog kunnen worden (in tegenstelling tot de meer permanente accumulatie in orgaanvet e.d.). Voor een werkelijke inschatting van de mate van normoverschrijding van de consumptienormen is een meer uitgebreide toxicologische analyse nodig.

Tabel 9. Lijst met bestrijdingsmiddelen met maximum concentraties vergeleken met de MRL voor melk (ratio >0,20) of met een K_{ow} > 5,5 en een maximum concentratie >100 ng; * defaultwaarde voor MRL gebruikt, ** = middel zowel MRL ratio >= 0,20 als K_{ow} >5,5. #=middel te meten op grasland/mais meetpunten LM-GBM. Stoffen gesorteerd naar ratio of K_{ow} . K_{ow} = lipofiliteit (vetminnendheid).

| naam | MRL ng/kg | K_{ow} | ratio maximum concentratie/ MRL-melk |
|--|--------------|----------|---|
| stoffen met een ratio maximum concentratie/MRL >= 0.20 | | | |
| dimethomorf | 10000 | 2.36 | 5.60 |
| azoxystrobin | 10000 | 1.58 | 4.00 |
| cyromazine | 10000 | 0.96 | 2.10 |
| MCPA# | 50000 | 2.52 | 1.50 |
| iprodion* | 50000 | 2.85 | 0.70 |
| carbendazim | 50000 | 1.55 | 0.68 |
| difenoconazool | 5000 | 5.20 | 0.50 |
| tolclofos-methyl | 10000 | 4.77 | 0.48 |
| metazachloor | 10000 | 2.38 | 0.48 |
| metolachloor# | 10000 | 3.24 | 0.40 |
| dodemorf** | 10000 | 5.70 | 0.37 |
| flonicamid | 20000 | 0.50 | 0.37 |
| diazinon | 20000 | 3.86 | 0.36 |
| bentazon# | 20000 | 1.67 | 0.33 |
| dimethoaat* | 50000 | 0.72 | 0.28 |
| imidacloprid | 100000 | 0.56 | 0.24 |
| thiacloprid | 50000 | 2.33 | 0.24 |
| propyzamide | 10000 | 3.57 | 0.20 |
| spinosad** | 10000 | 5.61 | 0.20 |
| mecoprop* | 50000 | 2.94 | 0.20 |
| overige lipofiele stoffen (>5.5) met een maximum concentratie van tenminste 100 ng/L | | | |
| lambda-cyhalothrin | 50000 | 6.85 | 0.01 |
| trifloxystrobin | 20000 | 6.62 | 0.11 |
| spiroadiclofen | 4000 | 6.21 | 0.04 |
| spiromesifen | 10000 | 6.08 | 0.01 |
| kresoxim-methyl | 10000 | 5.88 | 0.04 |
| pencycuron | 50000 | 5.51 | 0.02 |

In Tab. 9 en Bijlage IV zijn voor alle middelen de MRL⁷ weergegeven en de ratio maximum concentratie en MRL. Er zijn 20 stoffen geselecteerd met een mate van MRL-overschrijding van groter gelijk aan 0,20 (een vijfde). Er zijn vier (4) stoffen met een ratio maximum concentratie en MRL die groter is als 1 op basis van een simpele aanname (concentratie in water is concentratie in melk): dimethomorf, azoxystrobin, cyromazine en MCPA.

In Tab. 9 zijn tenslotte beide lijsten van mogelijk probleemstoffen voor de kwaliteit van melk gecombineerd. Uiteindelijk zijn dit 26 stoffen, waarvan er slechts drie (3) al deel uitmaken van de te meten stoffen op grasland/mais meetpunten van het LM-GBM. De lengte van de lijst, hier 26 middelen, is afhankelijk van de gestelde criteria, strengere criteria leiden tot een kortere lijst en v.v. Deze analyse is alleen gericht op de identificatie van middelen die mogelijk een probleem vormen voor de kwaliteit van melk, en die nader toxicologisch onderzoek vereisen. Overigens heeft de NZO op basis van interne data aangegeven dat deze 26 stoffen nooit in melk zijn aangetroffen (schrift. Meded. NZO).

⁷ Voor de MRL voor melk zijn de waarden gebruikt uit de EU pesticides database (versie 14-7-2017): <http://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/public/?event=homepage&language=EN>.

Voor 16 van de 132 middelen kon geen MRL worden gevonden. Hiervoor is een conservatieve default-waarde gebruikt van 0,05 µg/kg melk genomen. De mediane MRL-waarde van de 116 middelen waarvoor wél een MRL kon worden gevonden is overigens 0,01 µg/L.

4. Risicomonitoring

Uit het voorgaande hoofdstuk is een selectie van 26 stoffen naar voren gekomen van de 132 mogelijke probleemstoffen op graslandmeetpunten (H2). In dit hoofdstuk komt de meetintensiteit van deze stoffen aan de orde. Het resultaat van het hoofdstuk is voor welke stoffen de monitoring in het oppervlaktewater (en melk?) geïntensiveerd zou moeten worden.

Uit Tab. 10 wordt duidelijk dat de meetintensiteit van de meeste middelen gemiddeld tussen de 50 en 60 % ligt. Er zijn een beperkt aantal mogelijke probleemstoffen, spinosad, lamba-cyhalotrin en spiromesifen die maar heel beperkt worden gemeten. Indien de stoffen zijn gemeten lijkt het aantal metingen per jaar (veelal in het groeiseizoen) voldoende. Van deze stoffen behoren er slechts drie tot de vaste set aan te meten stoffen voor de grasland/mais-meetpunten voor het LM-GBM. De lijst met stoffen in Tab. 10 kan gebruikt worden om in overleg met de waterbeheerders de meetintensiteit van deze stoffen (aantal meetpunten en aantal metingen) te verhogen.

Tabel 10. Meetintensiteit van 26 bestrijdingsmiddelen, die mogelijk een probleem vormen voor de kwaliteit van melk, in het oppervlaktewater van Nederland in 2015. Meetpunten ingedeeld in drie klassen: $\leq 10\%$ grasland (grl), 10-30% grl en $\geq 30\%$ grl; %mpt = % meetpunten van de klasse (klasse 1: 215, klasse 2: 129 en klasse 3: 107 meetpunten) waar het middel is gemeten, met/mpt: aantal metingen van de stof per meetpunt; # = te meten middelen voor mais en grasland-meetpunten voor het LM-GBM.

| nummer | naam | $\leq 10\%$ grl | | 10-30% grl | | $\geq 30\%$ grl | |
|--------|----------------------|-----------------|---------|------------|---------|-----------------|---------|
| | | %mpt | met/mpt | %mpt | met/mpt | %mpt | met/mpt |
| 73 | dimethomorf | 56.6 | 7.4 | 61.2 | 6.5 | 62.6 | 7.1 |
| 489 | azoxystrobin | 57.4 | 7.2 | 68.2 | 6.1 | 60.7 | 7.1 |
| 890 | cyromazine | 50.6 | 7.1 | 55.8 | 7.0 | 50.5 | 6.7 |
| 118 | MCPA# | 49.0 | 7.0 | 60.5 | 6.2 | 49.5 | 6.2 |
| 112 | iprodion | 60.6 | 7.3 | 73.6 | 6.4 | 63.6 | 7.3 |
| 43 | carbendazim | 72.5 | 7.2 | 85.3 | 6.9 | 80.4 | 7.4 |
| 71 | difenoconazool | 49.0 | 8.0 | 48.8 | 7.0 | 55.1 | 7.5 |
| 184 | tolclofos-methyl | 80.5 | 8.2 | 74.4 | 6.6 | 67.3 | 7.3 |
| 137 | metazachloor | 74.5 | 8.2 | 67.4 | 6.9 | 65.4 | 7.6 |
| 136 | metolachloor# | 78.9 | 8.6 | 79.1 | 7.0 | 75.7 | 7.3 |
| 81 | dodemorf | 55.0 | 7.2 | 65.9 | 6.7 | 58.9 | 7.0 |
| 1299 | flonicamid | 58.6 | 7.3 | 60.5 | 7.0 | 64.5 | 6.9 |
| 59 | diazinon | 70.9 | 8.3 | 62.8 | 7.3 | 64.5 | 7.6 |
| 26 | bentazon# | 42.6 | 7.1 | 51.9 | 6.0 | 43.9 | 6.1 |
| 74 | dimethoat | 76.1 | 8.7 | 72.9 | 6.8 | 69.2 | 7.4 |
| 231 | imidacloprid | 44.6 | 8.2 | 45.7 | 7.2 | 29.0 | 8.6 |
| 1056 | thiacloprid | 59.4 | 7.3 | 62.8 | 7.0 | 54.2 | 7.1 |
| 159 | propyzamide | 49.4 | 7.4 | 55.8 | 6.7 | 57.0 | 7.1 |
| 775 | spinosad | 3.6 | 10.4 | 1.6 | 7.5 | 0.9 | 12.0 |
| 121 | mecoprop | 47.8 | 7.0 | 55.0 | 6.3 | 44.9 | 6.2 |
| 496 | cyhalothrin, lambda- | 4.8 | 12.0 | 0.8 | 12.0 | 4.7 | 12.6 |
| 561 | trifloxystrobin | 57.0 | 7.6 | 65.1 | 6.8 | 63.6 | 7.1 |
| 1037 | spirodiclofen | 10.0 | 5.6 | 20.2 | 6.0 | 11.2 | 5.3 |
| 1038 | spiromesifen | 0.4 | 6.0 | 2.3 | 6.0 | 0.0 | 0.0 |
| 235 | kresoxim-methyl | 55.4 | 7.5 | 60.5 | 6.6 | 59.8 | 7.1 |
| 146 | pencycuron | 33.9 | 6.6 | 52.7 | 6.1 | 40.2 | 6.9 |
| | mediaan | 55.2 | 7.4 | 60.5 | 6.8 | 57.9 | 7.1 |
| | minimum | 0.4 | 5.6 | 0.8 | 6.0 | 0.0 | 0.0 |
| | maximum | 80.5 | 12.0 | 85.3 | 12.0 | 80.4 | 12.6 |

5. Conclusies en aanbevelingen

5.1. Conclusies

Er is een indicatieve studie gedaan naar het risicomanagement van bestrijdingsmiddelenresiduen in het Nederlandse oppervlaktewater voor de voedselveiligheid en kwaliteit van zuivelproducten. In de risicomanagement wordt onderscheid gemaakt naar 1) risico-identificatie, 2) risico-inschatting en –beoordeling en 3) risicomonitoring.

Risico-identificatie

Er is geen recente, openbare informatie is over de afzet en het gebruik van bestrijdingsmiddelen op het niveau van actieve stoffen in Nederland in het algemeen. Ook voor sector melkveehouderij is er geen compleet, recent overzicht van de toelatingen of van het gebruik van bestrijdingsmiddelen.

Er is wel veel recente informatie over het voorkomen van bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater in Nederland in de Bestrijdingsmiddelenatlas. Jaarlijks wordt een lijst gemaakt van nationale probleemstoffen (94 in versie 2015, Tab. 6, Bijlage II). Daarnaast is het voorkomen van bestrijdingsmiddelen op meetpunten omringd door een relatief groot aandeel grasland onder de loep genomen. Dit resulteerde in een lijst gemaakt van 132 stoffen (Tab. 7, Bijlage III) die in 2015 hetzij normoverschrijdend (JG-MKN/MTR), hetzij in hogere concentraties (>100 ng/L overeenkomend met de Drinkwaternorm) in het oppervlaktewater aangetroffen zijn. Hierbij valt op dat de concentraties op deze meetpunten met een groter aandeel aan akkerbouw de concentraties van bestrijdingsmiddelen hoger zijn.

Voorts zijn de mogelijke blootstellingsroutes van bestrijdingsmiddelen via het water voor de melkveehouderij in kaart gebracht. Er is vrijwel geen wetenschappelijk onderzoek uitgevoerd naar blootstellingsroutes via water in de melkveehouderij. De belangrijkste route lijkt de opname via het direct drinken van oppervlaktewater inclusief gronddeeltjes.

Risico-inschatting en -beoordeling

Voor de 132 bestrijdingsmiddelen in het oppervlaktewater geïdentificeerd als een mogelijk probleem voor de melkveehouderij is een *indicatieve* risico-inschatting en –beoordeling uitgevoerd. De verschillende methoden om van concentraties in water tot concentraties in melk van bestrijdingsmiddelen worden kort benoemd.

Een van de belangrijkste fysisch-chemische eigenschappen van bestrijdingsmiddelen die bepalend is voor het voorkomen in (o.a.) melk is de K_{ow} , de lipofiliteit. Van alle 132 middelen is de K_{ow} bepaald en een zesde (1/6) ervan heeft een $K_{ow} > 5,5$ (vergelijkbaar met de waarden voor DDT en afbraakproducten ervan). Acht stoffen hebben een maximum gehalte in oppervlaktewater van tenminste 100 ng/L, nl. lambda-cyhalothrin, trifloxystrobin, spiroadiclofen, spiromesifen, kresoxim-methy, dodemorf, spinosad en pencycuron.

Daarnaast is een simpele *worst case* veronderstelling gedaan, nl. dat de gehalten in de melk gelijk zijn aan die in het oppervlaktewater. Deze waarden zijn vervolgens vergeleken met de MRL voor bestrijdingsmiddelen voor melk. Er zijn 20 middelen geselecteerd met een relatief hoge verhouding maximum concentratie/MRL. Hiervan zijn er zes (6) met een verhouding groter dan een half (0,5), nl. dimethomorf, azoxystrobin, cyromazine, MCPA, iprodion, carbendazim en difenoconazool.

Er is uiteindelijk van de 132 stoffen een indicatieve lijst met 26 stoffen geïdentificeerd (Tabel 8), die mogelijk een probleem voor de kwaliteit van melk(producten) zouden kunnen vormen. De NZO heeft op basis van interne data aangegeven dat deze 26 stoffen nooit in melk zijn aangetroffen.

Risico-monitoring

Tenslotte is bepaald of de 26 geselecteerde bestrijdingsmiddelen die een mogelijk risico vormen voor de kwaliteit van melk in voldoende mate worden gemeten in het Nederlandse oppervlaktewater. De meeste middelen worden op 50-60% van de meetpunten gemeten. Er zijn drie bestrijdingsmiddelen, spinosad, lambda-cyhalotrin en spiromesifen, die in minder dan 10% van de meetpunten worden gemeten. Indien de geselecteerde bestrijdingsmiddelen worden bepaald op een meetpunt, dan worden in voldoende mate in een jaar gemeten.

5.2. Aanbevelingen

De volgende aanbevelingen zijn er specifiek voor de sector melkveehouderij:

- Voor een volledig en recent overzicht van de toegelaten bestrijdingsmiddelen kan met ingang van 2018 gebruik worden gemaakt van de nieuwe functionaliteit van de toelatingendatabank van het Ctgb. Hiervoor dient eenmalig een procedure (o.g.v. van welke gewassen, te bestrijden organismen en toepassingen) te worden gemaakt om deze informatie uit de toelatingendatabank voor de melkveehouderij te onttrekken.
- Een *up-to-date* overzicht van gebruikte gewasbeschermingsmiddelen in de melkveehouderij zou kunnen worden verkregen uit de lopende jaarlijkse steekproef van het BIN, bedrijfsinformatienetwerk, van het WER (Wageningen Economic Research, voorheen LEI). In deze steekproef zouden dan biociden gebruikt op het melkveebedrijf moeten worden toegevoegd, om een compleet overzicht te krijgen van gebruikte bestrijdingsmiddelen.
- Voor een meer definitieve risicobeoordeling of de 26 geselecteerd bestrijdingsmiddelen daadwerkelijk een risico vormen voor de productie van zuivel is een uitgebreidere studie nodig met toepassing van toxicologische compartimentmodellen en/of rekenregels.
- De risicomonitoring van de 26 geselecteerde stoffen kan worden verbeterd door meer stoffen op meer meetpunten in graslandgebieden te gaan meten. Dit zou in overleg moeten met de waterschappen (en UvW), waarbij dit ook aan de orde kan komen bij de aanpassing van de stoffenset te meten in graslandmeetpunten van het LM-GBM.
- Alle genoemde informatie van de 26 geselecteerde stoffen met een mogelijk risico voor de melkveehouderij over toelatingen en gebruik, concentraties en normoverschrijdingen, risicobeoordeling en monitoring zou idealiter beschikbaar moeten zijn op een toegankelijke digitale manier (website) op de eerste plaats voor de melkveehouderij zelf en evt. op langere termijn ook voor het publiek.

Referenties

- Birak, P., Yurk, J., Adeshina, F., Lorber, M., Pollard, K., Choudhury, H., Kroner, S., (2001). Travis and Arms revisited: a second look at a widely used bioconcentration algorithm. *Toxicol. Ind. Health* 17, 163-175.
- CBS, PBL, Wageningen UR (2017). [Afzet van chemische gewasbeschermingsmiddelen, 2011-2015](#) (indicator 0015, versie 17 , 4 april 2017). www.compendiumvoordeleefomgeving.nl. CBS, Den Haag; Planbureau voor de Leefomgeving, Den Haag/Bilthoven en Wageningen UR, Wageningen.
- Cerkvenik-Flajs, V., Grabnar, I., Erzen, N.K., Marc, I., Antonic, J., Vergles-Rataj, A., Kuzner, J., Pogacnik, M. (2007). Kinetics of abamectin disposition in blood plasma and milk of lactating dairy sheep and suckling lambs. *J. Agric. Food Chem.* 55, 9733-9738.
- Cullen, M.C., Connell, D.W. (1994). Pesticide bioaccumulation in cattle. *Ecotox. Environ. Safe.* 28, 221-231.
- Da Silva, L.C.C., Beloti, V., Tamanini, R., Netto, D.P. (2014). Milk contamination by organophosphorus and carbamate residues present in water and animal feedstuff. *Semin.-Cienc. Agrar.* 35, 2485-2494.
- De Snoo, G.R., Vijver, M. G. (red.) (2012). *Bestrijdingsmiddelen en waterkwaliteit*. Leiden: Universiteit Leiden Centrum voor Milieuwetenschappen (CML).
- De Weert, J. , Kleijn, J., Roex, E., Tamis, W.L.M., Van 't Zelfde, M. (2017). Landelijk Meetnet Gewasbeschermingsmiddelen Land- en Tuinbouw, evaluatie resultaten 2015, rapport Deltares, Utrecht.
- Fagnani, R., Beloti, V., Battaglini, A.P.P., Dunga, K.D., Tamanini, R. (2011). Organophosphorus and carbamates residues in milk and feedstuff supplied to dairy cattle. *Pesqui. Vet. Bras.* 31, 598-602.
- Hendriks, A.J., Smitkova, H., Huijbregts, M.A.J. (2007). A new twist on an old regression: Transfer of chemicals to beef and milk in human and ecological risk assessment. *Chemosphere* 70, 46-56.
- Kan, C.A., Meijer, G.A.L. (2007). The risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed. *Anim. Feed Sci. Technol.* 133, 84-108.
- Lara, P.A., Rodriguez, D.C., Penuela, G.A. (2016). Application of coagulation by sweep for removal of metals in natural water used in dairy cattle. *Afinidad* 73, 299-304.
- MacLachlan, D.J. (2009). Influence of physiological status on residues of lipophilic xenobiotics in livestock. *Food Addit. Contam. Part A-Chem.* 26, 692-712.
- Merkelbach, R.C.M., Groenwold, J.G., Deneer, J.W. (2006). The possible occurrence of pesticide residues in Dutch milk, Report Alterra, project report 2006/231799a, Wageningen.
- Muhammad, F., Awais, M.M., Akhtar, M., Anwar, M.I. (2013). Quantitative structure activity relationship and risk analysis of some pesticides in the goat milk. *J. Environ. Health Sci. Eng* 10, 5.
- Muhammad, F., Javed, I., Akhtar, M., Zia ur, R., Awais, M.M., Saleemi, M.K., Anwar, M.I. (2012). Quantitative Structure activity relationship and risk analysis of some pesticides in the cattle milk. *Pak. Vet. J.* 32, 589-592.
- Ocampo-Camberos, L., Rosiles-Martinez, R., Tapia-Perez, G., Sumano-Lopez, H. (2010). Elimination kinetics of lindane at three doses in cow's milk fat. *Agrociencia* 44, 461-469.

Picinin, L.C.A., Toaldo, I.M., Hoff, R.B., Souza, F.N., Leite, M.O., Fonseca, L.M., Diniz, S.A., Silva, M.X., Haddad, J.P.A., Cerqueira, M., Bordignon-Luiz, M.T., (2017). Milk quality parameters associated with the occurrence of veterinary drug residues in bulk tank milk. *Sci. Agric.* 74, 195-202.

Sereda, B., Bouwman, H., Kylin, H. (2009). Comparing Water, Bovine Milk, and Indoor Residual Spraying as Possible Sources of DDT and Pyrethroid Residues in Breast Milk. *J. Toxicol. Env. Health Part A* 72, 842-851.

Sharma, S., Sharma, V., Jain, J., Agarwal, S., Dahiya, D.K., Khan, A. (2016). Organochlorine, organophosphate, synthetic pyrethroids assessment in bovine milk and water samples of Jaipur, Rajasthan. *Indian J. Anim. Sci.* 86, 288-293.

Takaki, K., Wade, A.J., Collins, C.D. (2015). Assessment and improvement of biotransfer models to cow's milk and beef used in exposure assessment tools for organic pollutants. *Chemosphere* 138, 390-397.

Bijlage I Overzicht toegelaten stoffen in voedergewassen voor melkvee

Data from: NIZO/NZO DATABASE RESIDUES AND CONTAMINANTS (March 2016)

Frank Driehuis; January 11, 2017)

Registered, PERMITTED to be used for feed crops for dairy cattle

Feed crops: grass ; maize; fodder beets; grain crops (wheat, triticale, barley, rye, etc); potatoes

Pesticides listed in EU Regulation 396/2005 (Status March 9, 2016)

Dithiocarbamates (dithiocarbamates expressed as CS₂, including maneb, mancozeb, metiram, propineb, thiram and ziram)

Aclonifen

Ametoctradin (ametoctradin and its metabolites M650F01 and M650F06)

Amisulbrom

Azadirachtin

Azoxystrobin

Benalaxyl including other mixtures of constituent isomers including benalaxyl-M (sum of isomers)

Benfluralin

Bentazone (sum of bentazone and the conjugates of 6-OH and 8-OH bentazone expressed as bentazone)

Benthiavalicarb (Benthiavalicarb-isopropyl(KIF-230 R-L) and its enantiomer (KIF-230 S-D) and its diastereomers (KIF-230 S-L and KIF-230 R-D), expressed as benthiavalicarb-isopropyl)

Bixafen

Boscalid

Bromoxynil (bromoxynil including its esters expressed as bromoxynil)

Bromuconazole (sum of diastereoisomers)

Chlorantraniliprole (DPX E-2Y45)

Chloridazon

Chlormequat

Chlorothalonil

Chlorpropham (chlorpropham and 3-chloroaniline, expressed as chlorpropham) [CIPC]

Clethodim (sum of Sethoxydim and Clethodim including degradation products calculated as Sethoxydim)

Clodinafop and its S-isomers, expressed as clodinafop

Clomazone

Clopyralid

Copper compounds (Copper)

Cyazofamid

Cyflufenamid (sum of Cyflufenamid (Z-isomers) and its E-isomer)

Cymoxanil

Cyproconazole

Cyprodinil

Deltamethrin (cis-deltamethrin)

Dicamba

Difenoconazole

Diflubenzuron

Diflufenican

Dimethenamid including other mixtures of constituent isomers including dimethenamid-P (sum of isomers)

Dimethomorph

Diquat

Dithianon

Epoxiconazole

Ethofumesate (sum of ethofumesate and the metabolite 2,3-dihydro-3,3-dimethyl-2-oxo-benzofuran-5-yl methane sulphonate expressed as ethofumesate)
 Famoxadone
 Fenamidone
 Fenoxaprop-P
 Fenpropidin
 Fenpropimorph
 Flonicamid (sum of flonicamid, TNFG and TNFA)
 Florasulam
 Fluazifop-P-butyl (fluazifop acid (free and conjugate))
 Fluazinam
 Flufenacet (sum of all compounds containing the N fluorophenyl-N-isopropyl moiety expressed as flufenacet equivalent)
 Fluopicolide
 Fluoxastrobin
 Flupyrsulfuron-methyl
 Fluroxypyr (sum of fluroxypyr, its salts, its esters, and its conjugates, expressed as fluroxypyr)
 Fluxapyroxad
 Foramsulfuron
 Glufosinate-ammonium (sum of glufosinate, its salts, MPP and NAG expressed as glufosinate equivalents)
 Glyphosate
 Imazalil
 Iodosulfuron-Methyl-Sodium
 Isoproturon
 Isoprazam
 Isoxaflutole (sum of isoxaflutole and its diketonitrile-metabolite, expressed as isoxaflutole)
 Kresoxim-methyl
 Lambda-cyhalothrin
 Maleic hydrazide
 Mandipropamid
 MCPA, MCPB and MCPA thioethyl expressed as MCPA
 Mepiquat
 Mesosulfuron-methyl
 Metalaxyl and metalaxyl-M (metalaxyl including other mixtures of constituent isomers including metalaxyl-M (sum of isomers))
 Metamitron
 Metazachlor: Sum of metabolites 479M04, 479M08, 479M16, expressed as metazachlor
 Metconazole (sum of isomers)
 Methoxyfenozide
 Metolachlor and S-metolachlor (metolachlor including other mixtures of constituent isomers including S-metolachlor (sum of isomers))
 Metrafenone
 Metribuzin
 Metsulfuron-methyl
 Nicosulfuron
 Oxamyl
 Pencycuron
 Pendimethalin
 Penthiopyrad
 Phenmedipham

Picoxystrobin
 Pirimicarb: sum of pirimicarb and desmethyl pirimicarb expressed as pirimicarb
 Pirimiphos-methyl
 Prohexadione (prohexadione and its salts expressed as prohexadione)
 Propiconazole
 Propyzamide
 Prosulfocarb
 Prosulfuron
 Prothioconazole (Prothioconazole-desthio)
 Pymetrozine
 Pyraclostrobin
 Pyraflufen-ethyl (Sum of pyraflufen-ethyl and pyraflufen, expressed as pyraflufen-ethyl)
 Pyroxsulam
 Quinmerac
 Quizalofop, incl. quizalofop-P
 Rimsulfuron
 Sulcotrione
 Tebuconazole
 Tembotrione
 Terbutylazine
 Thiacloprid
 Thiametoxam (sum of thiametoxam and clothianidin expressed as thiametoxam)
 Thifensulfuron-methyl
 Tri-allate
 Tribenuron-methyl
 Trifloxystrobin
 Trimethyl-sulfonium cation, resulting from the use of glyphosate
 Trinexapac
 Tritosulfuron

Pesticides registered in NL but not listed in EU Regulation 396/2005 (Status March 9, 2016)

Desmedipham
 Fosthiazate
 Linuron
 Mecoprop-P
 Mesotrione
 Pinoxaden
 Sulphur
 Thiabendazole
 Tribenuron-methyl
 Triflusaluron-methyl
 Zoxamide

Bijlage II Nationale probleemstoffenlijst bestrijdingsmiddelen oppervlaktewater 2013-2015.

Onderstaande lijst is de volledige versie van Tabel 6. Lijst met bestrijdingsmiddelen en metabolieten die in de periode 2013-2015 een of meerdere normoverschrijdingen (jaar-meetpunt) in Nederland hadden. nr. = stofnummer in Bestrijdingsmiddelenatlas, naam = Nederlandse naam, toelating = huidige (2015) toelatingsstatus (unkn. = unknown), type = classificatie als gewasbeschermingsmiddel (PPP), biocide (B) of andere toepassingen (OA), groep = middelengroep (Insect.= insecticide, Fung. = fungicide, Ac. = acaricide, Mol. = molluscicide, BRep. = bird repellent, Met. = metaboliet), moederst. = type stof (parent = moederstof, met. = metaboliet), prior. = Europese prioriteringsklasse, score = score op basis van mate van normoverschrijding, aantal normoverschrijdende meetpunten, KRW-categorie wateren e.d., totno% = % normoverschrijding; # = middel te meten in landgebruiksklasse mais en grasland voor het LM-GBM. Gesorteerd naar % normoverschrijding.

| nr | naam | toelating | type | groep | moederst. | prior. | score | totno% |
|------|---------------------------|-----------|--------|--------------------|-----------|--------|-------|--------|
| 231 | imidacloprid | yes | PPP+ B | Insect. | parent | 2 | 70526 | 41.24 |
| 489 | azoxystrobin | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 10341 | 22.48 |
| 76 | dinoterb | no | PPP | Herb. | parent | 2 | 324 | 13.48 |
| 86 | esfenvaleraat | yes | PPP | Insect. | parent | 2 | 5273 | 12.18 |
| 43 | carbendazim | yes | B | Fung. | parent | 2 | 3560 | 10.96 |
| 104 | hexachloorbutadien | unkn. | PPP | Fung. | parent | 1 | 3006 | 10.74 |
| 460 | ETU | yes | PPP | Met. | met. | 2 | 646 | 9.64 |
| 103 | hexachloorbenzeen | unkn. | PPP | Fung. | parent | 1 | 2593 | 9.36 |
| 1357 | fluoxastrobin (, trans-) | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 587 | 9.32 |
| 343 | endosulfan | no | PPP | Insect./Ac. | parent | 1 | 133 | 8.89 |
| 147 | pendimethalin | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 1508 | 8.67 |
| 212 | heptachloor-epoxide, cis- | no | PPP | Insect. | met. | 1 | 2305 | 8.60 |
| 1056 | thiacloprid | yes | PPP | Insect. | parent | 2 | 1803 | 8.54 |
| 807 | cypermethrin-alfa | yes | PPP+ B | Insect./Ac. | parent | 2 | 976 | 7.12 |
| 756 | pyraclostrobin# | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 669 | 6.63 |
| 149 | pirimifos-methyl | yes | PPP | Insect./Ac. | parent | 2 | 1997 | 6.53 |
| 125 | methiocarb# | yes | PPP | Insect./Mol./BRep. | parent | 2 | 1391 | 6.47 |
| 438 | DDT, 24 | no | PPP | Insect. | parent | 2 | 949 | 6.08 |
| 115 | linuron | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 955 | 5.49 |
| 524 | diethyltoluamide (DEET) | yes | PPP+ B | Ins. | parent | 2 | 614 | 5.04 |
| 435 | DDD, 44 | no | PPP | Met. | met. | 2 | 534 | 4.85 |
| 775 | spinosad | yes | PPP+ B | Insect. | parent | 2 | 541 | 4.70 |
| 178 | telodrin | no | PPP | Insect. | parent | 2 | 426 | 4.64 |
| 137 | metazachloor | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 577 | 4.55 |
| 434 | DDD, 24 | no | PPP | Met. | met. | 2 | 291 | 4.55 |
| 105 | heptachloor-epoxide | no | PPP | Insect. | met. | 1 | 76 | 4.49 |
| 496 | cyhalothrin, lambda- | yes | PPP+ B | Insect./Ac. | parent | 2 | 719 | 4.41 |
| 932 | fipronil | yes | PPP+ B | Insect./Ac. | parent | 2 | 581 | 4.40 |
| 436 | DDE, 24 | no | PPP | Met. | met. | 2 | 367 | 4.22 |
| 41 | captan | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 166 | 4.05 |
| 1338 | thifensulfuron-methyl | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 69 | 3.85 |
| 14 | folpet | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 56 | 3.70 |
| 1057 | thiamethoxam | yes | PPP | Insect. | parent | 2 | 295 | 3.69 |
| 74 | dimethoat | yes | PPP | Insect./Ac. | parent | 2 | 417 | 3.62 |
| 859 | boscalid | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 103 | 3.31 |
| 550 | pymetrozine | yes | PPP | Insect./Ac. | parent | 2 | 150 | 3.25 |
| 437 | DDE, 44 | no | PPP | Met. | met. | 2 | 311 | 3.17 |
| 150 | pirimicarb | yes | PPP | Insect. | parent | 2 | 279 | 3.17 |
| 602 | dimethenamide-P# | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 75 | 2.68 |
| 7 | deltamethrin | yes | PPP+ B | Insect. | parent | 2 | 298 | 2.44 |
| 1038 | spiromesifen | yes | PPP | Insect. | parent | 2 | 46 | 2.43 |
| 106 | heptachloor | no | PPP | Insect. | parent | 1 | 212 | 2.33 |
| 348 | etridiazool | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 60 | 2.32 |
| 69 | dieldrin | no | PPP | Insect. | parent | 2 | 51 | 2.31 |
| 112 | iprodion | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 100 | 2.00 |
| 552 | pyriproxyfen | yes | PPP+ B | Insect./Ac. | parent | 2 | 122 | 1.97 |
| 481 | bifenox | yes | PPP | Herb. | parent | 1 | 47 | 1.86 |
| 977 | methoxyfenozone | yes | PPP | Insect. | parent | 2 | 48 | 1.71 |
| 136 | metolachloor# | no | PPP | Herb. | parent | 2 | 70 | 1.67 |
| 556 | thiofanaat-methyl | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 49 | 1.58 |

| | | | | | | | | |
|------|-----------------------|-----|---------|-------------------|--------|---|----|------|
| 148 | permethrin | yes | B | Insect. | parent | 2 | 14 | 1.52 |
| 1004 | picoxystrobin | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 25 | 1.47 |
| 10 | abamectine | yes | PPP+ B | Insect./Ac. | parent | 2 | 92 | 1.39 |
| 75 | dinoseb | no | PPP | Herb. | parent | 2 | 8 | 1.32 |
| 6 | dichloorvos | no | PPP | Insect./Ac. | parent | 1 | 91 | 1.26 |
| 88 | ethoprofos | yes | PPP | Insect./Nem. | parent | 2 | 20 | 1.26 |
| 179 | terbutylazin# | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 45 | 1.19 |
| 130 | metsulfuron-methyl | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 13 | 1.08 |
| 50 | chloorpyrifos | yes | PPP | Insect. | parent | 1 | 25 | 1.05 |
| 928 | fenpropidin | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 13 | 1.02 |
| 563 | triflusulfuron-methyl | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 6 | 0.96 |
| 1114 | chloorsulfuron | no | PPP | Herb. | parent | 2 | 5 | 0.96 |
| 113 | isoproturon | yes | PPP | Herb. | parent | 1 | 29 | 0.93 |
| 958 | indoxacarb | yes | PPP+ B | Insect. | parent | 2 | 18 | 0.92 |
| 45 | chloorfenvinfos | no | PPP | Insect./Ac. | parent | 1 | 12 | 0.90 |
| 158 | propoxur | yes | B | Insect. | parent | 2 | 24 | 0.77 |
| 79 | diuron | no | PPP+ OA | Herb. | parent | 1 | 24 | 0.70 |
| 533 | florasulam# | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 8 | 0.69 |
| 841 | acetamiprid | yes | PPP+ B | Insect. | parent | 2 | 5 | 0.67 |
| 124 | metribuzine | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 13 | 0.66 |
| 172 | triazofos | no | PPP | Ac./Fung./Insect. | parent | 2 | 17 | 0.64 |
| 128 | methomyl | no | B | Insect. | parent | 2 | 7 | 0.63 |
| 23 | azinfos-methyl | no | PPP | Insect. | parent | 2 | 17 | 0.59 |
| 70 | diflubenzuron | yes | PPP | Insect./Ac. | parent | 2 | 5 | 0.57 |
| 142 | parathion-ethyl | no | PPP | Insect./Ac. | parent | 2 | 14 | 0.56 |
| 177 | teflubenzuron | yes | PPP | Insect. | parent | 2 | 5 | 0.51 |
| 542 | monocrotofos | no | PPP | Insect./Ac. | parent | 2 | 2 | 0.49 |
| 939 | flufenacet | yes | PPP | Herb. | parent | 2 | 2 | 0.39 |
| 224 | fenamifos | no | PPP | Nem. | parent | 2 | 4 | 0.39 |
| 33 | bromofos-methyl | no | PPP | Insect./Ac. | parent | 2 | 3 | 0.38 |
| 96 | fenoxycarb | yes | PPP | Insect. | parent | 2 | 5 | 0.37 |
| 58 | cypermethrin | yes | PPP | Insect. | parent | 1 | 3 | 0.36 |
| 235 | kresoxim-methyl | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 1 | 0.29 |
| 59 | diazinon | no | PPP | Insect./Ac. | parent | 2 | 2 | 0.27 |
| 135 | monuron | no | PPP | Herb. | parent | 2 | 1 | 0.26 |
| 32 | bromofos-ethyl | no | PPP | Insect./Ac. | parent | 2 | 1 | 0.18 |
| 551 | pyridaben | yes | PPP | Insect./Ac. | parent | 2 | 1 | 0.16 |
| 82 | disulfoton | no | PPP | Insect./Ac. | parent | 2 | 0 | 0.15 |
| 81 | dodemorf | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 1 | 0.14 |
| 132 | mevinfos | no | PPP | Insect. | parent | 2 | 1 | 0.11 |
| 31 | azinfos-ethyl | no | PPP | Insect./Ac. | parent | 2 | 1 | 0.11 |
| 184 | tolclofos-methyl | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 0 | 0.11 |
| 107 | heptenofos | no | PPP | Insect. | parent | 2 | 1 | 0.10 |
| 110 | imazalil | yes | PPP | Fung. | parent | 2 | 0 | 0.10 |

Bijlage III Bestrijdingsmiddelen in graslandmeetpunten in 2015

Bestrijdingsmiddelen in grasland (grl, % in 2 klassen) meetpunten in Nederland in 2015 die in een van de klassen tenminste op één van de meetpunten normoverschrijdend (JG-MKN) was of op één van de meetpunten een maximum concentratie had van 100 ng/L; *=som isomeren; - niet aanwezig. Gesorteerd naar concentratie. # = middel te meten in grasland/mais voor LM-GBM. K_{ow} = lipofiliteit (vetminnendheid).

| nr | naam | Maximum normoverschrijding | | Maximum concentratie | | K_{ow} |
|------|------------------------------|----------------------------|------------|----------------------|------------|----------|
| | | >30% grl | 10-30% grl | >30% grl | 10-30% grl | |
| 73 | dimethomorf | 1.12 | 1.48 | 56000.00 | 40000.00 | 2.36 |
| 22 | aminomethylfosforzuur (AMPA) | 0.11 | 0.11 | 9400.00 | 9900.00 | -2.47 |
| 59 | diazinon | 16.53 | - | 7100.00 | - | 3.86 |
| 593 | tetrahydroftaalimide (THPI) | 0.01 | 0.01 | 5500.00 | 1600.00 | 0.30 |
| 35 | bupirimaat | 0.05 | 0.01 | 5400.00 | 410.00 | 2.68 |
| 184 | tolclofos-methyl | 0.83 | 0.32 | 4800.00 | 1100.00 | 4.77 |
| 74 | dimethoaat | 13.24 | 33.90 | 4500.00 | 14000.00 | 0.72 |
| 348 | etridiazool | 3.88 | 2.52 | 4200.00 | 2300.00 | 3.60 |
| 81 | dodemorf | 0.19 | 0.03 | 3700.00 | 620.00 | 5.70 |
| 102 | glyfosaat# | 0.02 | 0.02 | 3000.00 | 2000.00 | -4.77 |
| 556 | thiofanaat-methyl | 3.51 | 5.86 | 2700.00 | 4100.00 | 1.10 |
| 47 | chloridazon | 0.02 | 0.06 | 2300.00 | 8600.00 | 0.76 |
| 43 | carbendazim | 1.25 | 19.21 | 2200.00 | 34000.00 | 1.55 |
| 1057 | thiamethoxam | 6.01 | 1.37 | 2100.00 | 490.00 | 0.80 |
| 118 | MCPA# | 0.44 | 9.07 | 2000.00 | 75000.00 | 2.52 |
| 121 | mecoprop | 0.02 | 0.06 | 2000.00 | 10000.00 | 2.94 |
| 150 | pirimicarb | 3.06 | 14.40 | 1900.00 | 7700.00 | 1.40 |
| 1299 | flonicamid | 0.01 | 0.05 | 1700.00 | 7300.00 | 0.50 |
| 26 | bentazon# | 0.00 | 0.02 | 1600.00 | 6600.00 | 1.67 |
| 1327 | fluopicolide | 0.39 | 0.16 | 1600.00 | 450.00 | 4.62 |
| 115 | linuron | 1.29 | 13.63 | 1400.00 | 7200.00 | 2.91 |
| 231 | imidacloprid | 28.92 | 1014.86 | 1300.00 | 24000.00 | 0.56 |
| 900 | terbuthylazin, desethyl-# | 0.49 | - | 1300.00 | - | 2.23 |
| 176 | tebuconazool | 0.53 | 1.29 | 1200.00 | 1000.00 | 3.89 |
| 159 | propyzamide | 0.04 | 0.05 | 1100.00 | 2000.00 | 3.57 |
| 49 | chloorprofam (CIPC) | 0.05 | 0.06 | 1100.00 | 1900.00 | 3.30 |
| 550 | pymetrozine | 0.50 | 2.52 | 990.00 | 1900.00 | 0.89 |
| 1216 | propamocarb | 0.00 | 0.00 | 980.00 | 900.00 | 1.13 |
| 519 | cyprodinil | 0.86 | 3.52 | 970.00 | 860.00 | 3.99 |
| 112 | iprodon | 0.69 | 56.09 | 960.00 | 35000.00 | 2.85 |
| 179 | terbutylazin# | 0.47 | 1.43 | 930.00 | 1000.00 | 3.27 |
| 489 | azoxystrobin | 6.32 | 714.29 | 820.00 | 40000.00 | 1.58 |
| 137 | metazachloor | 2.46 | 22.15 | 820.00 | 4800.00 | 2.38 |
| 561 | trifloxystrobin | 0.17 | 1.96 | 760.00 | 2100.00 | 6.62 |
| 113 | isoproturon | 0.37 | 0.70 | 620.00 | 1100.00 | 2.84 |
| 172 | triazofos | 610.00 | - | 610.00 | - | 3.37 |
| 163 | pyrimethanil | 0.01 | 0.02 | 600.00 | 470.00 | 3.19 |
| 160 | prosulfocarb | 0.28 | 0.17 | 590.00 | 640.00 | 4.23 |
| 139 | 2,6-dichloorbenzamide (BAM) | 0.00 | 0.00 | 570.00 | 570.00 | 0.90 |
| 136 | metolachloor# | 0.42 | 2.82 | 540.00 | 4000.00 | 3.24 |
| 157 | propiconazool | 0.03 | 0.04 | 470.00 | 420.00 | 4.13 |
| 98 | flutolanil | 0.00 | 0.01 | 460.00 | 320.00 | 4.65 |
| 97 | fluroxypyr# | 0.00 | 0.00 | 450.00 | 870.00 | 1.17 |
| 127 | metalaxyl | 0.01 | 0.03 | 440.00 | 5800.00 | 1.70 |
| 460 | ETU | 74.00 | 1536.00 | 370.00 | 9900.00 | -0.49 |
| 222 | ethofumesaat | 0.03 | 0.11 | 340.00 | 1100.00 | 2.89 |
| 88 | ethoprofos | 3.85 | 1.19 | 340.00 | 140.00 | 3.14 |
| 859 | boscalid | 0.31 | 4.09 | 330.00 | 3100.00 | 4.00 |
| 496 | cyhalothrin, lambda- | 16500.00 | 1000.00 | 330.00 | 20.00 | 6.85 |
| 125 | methiocarb# | 112.50 | 15.00 | 320.00 | 30.00 | 2.87 |
| 971 | mesotrione# | 0.90 | - | 310.00 | - | 1.49 |
| 524 | diethyltoluamide (DEET) | 2.02 | 5.67 | 300.00 | 720.00 | 2.26 |
| 977 | methoxyfenozone | 0.94 | 22.03 | 280.00 | 7700.00 | 3.48 |
| 71 | difenoconazool | 0.08 | 0.20 | 280.00 | 2500.00 | 5.20 |
| 82 | disulfoton | 2.00 | - | 240.00 | - | 4.07 |
| 110 | imazalil | 0.08 | - | 230.00 | - | 4.10 |
| 119 | MCPB | 0.02 | 0.08 | 210.00 | 590.00 | 3.50 |
| 194 | 2,4-D | 0.01 | 0.02 | 200.00 | 1100.00 | 2.62 |
| 50 | chloorpyrifos | 0.74 | 4.44 | 180.00 | 490.00 | 5.11 |
| 1217 | propamocarb hydrochloride | 0.00 | 0.01 | 150.00 | 1300.00 | -0.39 |
| 147 | pendimethalin | 8.33 | 12.60 | 150.00 | 550.00 | 4.82 |
| 1017 | rimsulfuron | 0.00 | - | 150.00 | - | 0.03 |
| 1056 | thiacloprid | 4.72 | 330.25 | 140.00 | 12000.00 | 2.33 |

| | | | | | | |
|------|---------------------------|----------|----------|--------|----------|-------|
| 79 | diuron | 0.16 | 3.03 | 140.00 | 1300.00 | 2.67 |
| 235 | kresoxim-methyl | 0.05 | 0.04 | 140.00 | 380.00 | 5.88 |
| 42 | carbaryl | 0.34 | - | 140.00 | - | 2.35 |
| 1357 | fluoxastrobin (, trans-) | 2.43 | 3.32 | 130.00 | 140.00 | 2.00 |
| 142 | parathion-ethyl | 26.00 | 16.00 | 130.00 | 80.00 | 3.73 |
| 128 | methomyl | 1.47 | - | 130.00 | - | 0.61 |
| 151 | prochloraz | 0.08 | 0.20 | 120.00 | 310.00 | 4.13 |
| 506 | acetonif | 0.34 | - | 120.00 | - | 3.68 |
| 775 | spinosad | 4.58 | 83.33 | 110.00 | 2000.00 | 5.61 |
| 124 | metribuzine | 0.21 | 0.25 | 110.00 | 110.00 | 1.49 |
| 86 | esfenvaleraat | 600.00 | 500.00 | 60.00 | 50.00 | 6.76 |
| 481 | bifenox | 3.92 | - | 47.00 | - | 4.15 |
| 149 | pirimifos-methyl | 60.00 | 144.00 | 30.00 | 220.00 | 4.00 |
| 932 | fipronil | 428.57 | 800.00 | 30.00 | 67.00 | 6.64 |
| 807 | cypermethrin-alfa | 333.33 | 222.22 | 30.00 | 20.00 | 6.38 |
| 7 | deltamethrin | 9677.42 | 6451.61 | 30.00 | 20.00 | 6.18 |
| 33 | bromofos-methyl | 9.09 | - | 20.00 | - | 5.11 |
| 32 | bromofos-ethyl | 100.00 | - | 20.00 | - | 6.09 |
| 10 | abamectine | 10.00 | 130.00 | 10.00 | 130.00 | 4.48 |
| 105 | heptachloor-epoxide* | 50000.00 | 50000.00 | 10.00 | 10.00 | 4.56 |
| 343 | endosulfan | 2.00 | 2.00 | 10.00 | 10.00 | 3.50 |
| 552 | pyriproxyfen | 333.33 | - | 10.00 | - | 5.55 |
| 48 | chloorpyrifos-methyl | 50.00 | - | 10.00 | - | 4.13 |
| 438 | DDT, 24 | 83.50 | 1666.67 | 0.50 | 10.00 | 6.79 |
| 103 | hexachloorbenzeen | 8.85 | 12.15 | 0.43 | 0.43 | 5.86 |
| 212 | heptachloor-epoxide, cis- | 258.00 | 271.50 | 0.05 | 0.06 | 4.56 |
| 890 | cyromazine | - | 9.14 | - | 21000.00 | 0.96 |
| 122 | metamitron | - | 0.33 | - | 4500.00 | 1.44 |
| 1788 | chlorantraniliprole | - | 3.68 | - | 2100.00 | 4.68 |
| 140 | oxamyl | - | 0.90 | - | 1800.00 | -1.20 |
| 41 | captan | - | 1.24 | - | 1392.00 | 2.74 |
| 188 | triclopyr | - | 0.72 | - | 1100.00 | 2.53 |
| 57 | chloortoluron | - | 0.57 | - | 900.00 | 2.58 |
| 146 | pencycuron | - | 0.12 | - | 800.00 | 5.51 |
| 780 | tepraloxym | - | 0.01 | - | 740.00 | 3.25 |
| 1800 | flubendiamide | - | 7.09 | - | 680.00 | 4.68 |
| 602 | dimethenamide-P# | - | 1.30 | - | 660.00 | 2.57 |
| 13 | fluazinam | - | 0.21 | - | 620.00 | 4.02 |
| 4 | atrazine | - | 0.14 | - | 610.00 | 2.82 |
| 45 | chloorfenvinfos | - | 0.51 | - | 500.00 | 4.15 |
| 659 | amidosulfuron# | - | 0.01 | - | 460.00 | -1.29 |
| 51 | chloorthalonil | - | 0.70 | - | 450.00 | 3.66 |
| 8 | simazine | - | 0.29 | - | 290.00 | 2.40 |
| 841 | acetamiprid | - | 1.85 | - | 230.00 | 2.55 |
| 135 | monuron | - | 0.80 | - | 180.00 | 2.03 |
| 213 | clopyralid | - | 0.00 | - | 170.00 | 1.63 |
| 1037 | spirodiclofen | - | 6.40 | - | 160.00 | 6.21 |
| 684 | cyazofamid | - | 0.48 | - | 150.00 | 2.87 |
| 1038 | spiromesifen | - | 52.00 | - | 130.00 | 6.08 |
| 778 | sulcotrione# | - | 0.01 | - | 120.00 | 2.31 |
| 562 | triflumizool | - | 0.01 | - | 120.00 | 1.50 |
| 495 | ioxynil (-fenol) | - | 0.19 | - | 120.00 | 3.94 |
| 531 | fenhexamid | - | 0.04 | - | 120.00 | 3.72 |
| 217 | difenylamine | - | 0.02 | - | 110.00 | 3.29 |
| 187 | triallaat | - | 0.04 | - | 110.00 | 4.57 |
| 75 | dinoseb | - | 2.17 | - | 110.00 | 3.67 |
| 69 | dieldrin | - | 1.22 | - | 80.00 | 5.45 |
| 958 | indoxacarb | - | 6.49 | - | 76.00 | 5.21 |
| 177 | teflubenzuron | - | 50.00 | - | 60.00 | 4.64 |
| 148 | permethrin | - | 300.00 | - | 60.00 | 7.43 |
| 756 | pyraclostrobin# | - | 1.09 | - | 50.00 | 5.45 |
| 6 | dichloorvos | - | 66.67 | - | 40.00 | 0.60 |
| 928 | fenpropidin | - | 1.11 | - | 20.00 | 6.42 |
| 104 | hexachloorbutadieen | - | 14.26 | - | 12.60 | 4.72 |
| 178 | telodrin | - | 7142.86 | - | 10.00 | 4.51 |
| 434 | DDD, 24 | - | 2.54 | - | 10.00 | 5.87 |
| 435 | DDD, 44 | - | 25.00 | - | 10.00 | 5.87 |
| 437 | DDE, 44 | - | 22.50 | - | 9.00 | 6.00 |
| 436 | DDE, 24 | - | 7.95 | - | 6.00 | 6.00 |

Bijlage IV MRL en K_{ow} en ratio maximum concentratie/MRL

Voor de 132 geselecteerde potentiële probleemstoffen. MRL in ng/kg melk; * = default waarde MRL; ** = som isomeren. MRL-ratio is maximum concentratie in grasland meetpunten t.o.v. de MRL. Stoffen zijn geordend naar MRL ratio.

| nummer | naam | K _{ow} | MRL | MRL-ratio |
|--------|-------------------------------|-----------------|--------|-----------|
| 73 | dimethomorf | 2.36 | 10000 | 5.60 |
| 489 | azoxystrobin | 1.58 | 10000 | 4.00 |
| 890 | cyromazine | 0.96 | 10000 | 2.10 |
| 118 | MCPA | 2.52 | 50000 | 1.50 |
| 112 | iprodion* | 2.85 | 50000 | 0.70 |
| 43 | carbendazim | 1.55 | 50000 | 0.68 |
| 71 | difenoconazool | 5.20 | 5000 | 0.50 |
| 137 | metazachloor | 2.38 | 10000 | 0.48 |
| 184 | tolclofos-methyl | 4.77 | 10000 | 0.48 |
| 136 | metolachloor | 3.24 | 10000 | 0.40 |
| 81 | dodemorf | 5.70 | 10000 | 0.37 |
| 1299 | flonicamid | 0.50 | 20000 | 0.37 |
| 59 | diazinon | 3.86 | 20000 | 0.36 |
| 26 | bentazon | 1.67 | 20000 | 0.33 |
| 74 | dimethoaat* | 0.72 | 50000 | 0.28 |
| 1056 | thiacloprid | 2.33 | 50000 | 0.24 |
| 231 | imidacloprid | 0.56 | 100000 | 0.24 |
| 159 | propyzamide | 3.57 | 10000 | 0.20 |
| 775 | spinosad | 5.61 | 10000 | 0.20 |
| 121 | mecoprop* | 2.94 | 50000 | 0.20 |
| 22 | aminomethylfosforzuur (AMPA)* | -2.47 | 50000 | 0.20 |
| 460 | ETU* | -0.49 | 50000 | 0.20 |
| 593 | tetrahydroftaalimide (THPI) | 0.30 | 30000 | 0.18 |
| 140 | oxamyl | -1.20 | 10000 | 0.18 |
| 859 | boscalid | 4.00 | 20000 | 0.16 |
| 150 | pirimicarb | 1.40 | 50000 | 0.15 |
| 977 | methoxyfenozide | 3.48 | 50000 | 0.15 |
| 115 | linuron* | 2.91 | 50000 | 0.14 |
| 1217 | propamocarb hydrochloride | -0.39 | 10000 | 0.13 |
| 127 | metalaxyl | 1.70 | 50000 | 0.12 |
| 194 | 2,4-D | 2.62 | 10000 | 0.11 |
| 113 | isoproturon | 2.84 | 10000 | 0.11 |
| 35 | bupirimaat | 2.68 | 50000 | 0.11 |
| 561 | trifloxystrobin | 6.62 | 20000 | 0.11 |
| 1216 | propamocarb | 1.13 | 10000 | 0.10 |
| 550 | pymetrozine | 0.89 | 20000 | 0.10 |
| 57 | chloortoluron | 2.58 | 10000 | 0.09 |
| 122 | metamitron | 1.44 | 50000 | 0.09 |
| 348 | etridiazool | 3.60 | 50000 | 0.08 |
| 556 | thiofanaat-methyl | 1.10 | 50000 | 0.08 |
| 1327 | fluopicolide | 4.62 | 20000 | 0.08 |
| 602 | dimethenamide-P | 2.57 | 10000 | 0.07 |
| 160 | prosulfocarb | 4.23 | 10000 | 0.06 |
| 13 | fluazinam | 4.02 | 10000 | 0.06 |
| 172 | triazofos | 3.37 | 10000 | 0.06 |
| 176 | tebuconazool | 3.89 | 20000 | 0.06 |
| 102 | glyfosaat | -4.77 | 50000 | 0.06 |
| 147 | pendimethalin | 4.82 | 10000 | 0.06 |
| 45 | chloorfenvinfos | 4.15 | 10000 | 0.05 |
| 50 | chloorpyrifos | 5.11 | 10000 | 0.05 |
| 519 | cyprodinil | 3.99 | 20000 | 0.05 |
| 157 | propiconazool | 4.13 | 10000 | 0.05 |
| 41 | captan | 2.74 | 30000 | 0.05 |

| nummer | naam | K _{ow} | MRL | MRL-ratio |
|--------|------------------------------|-----------------|--------|-----------|
| 1788 | chlordantraniliprole | 4.68 | 50000 | 0.04 |
| 1057 | thiamethoxam | 0.80 | 50000 | 0.04 |
| 1037 | spirodiclofen | 6.21 | 4000 | 0.04 |
| 235 | kresoxim-methyl | 5.88 | 10000 | 0.04 |
| 49 | chloorprofam (CIPC) | 3.30 | 50000 | 0.04 |
| 780 | tepraloxym | 3.25 | 20000 | 0.04 |
| 222 | ethofumesaat | 2.89 | 30000 | 0.04 |
| 88 | ethoprosfos | 3.14 | 10000 | 0.03 |
| 971 | mesotrione | 1.49 | 10000 | 0.03 |
| 8 | simazine | 2.40 | 10000 | 0.03 |
| 47 | chloridazon | 0.76 | 300000 | 0.03 |
| 79 | diuron | 2.67 | 50000 | 0.03 |
| 900 | terbuthylazin, desethyl-* | 2.23 | 50000 | 0.03 |
| 82 | disulfoton | 4.07 | 10000 | 0.02 |
| 149 | pirimifos-methyl | 4.00 | 10000 | 0.02 |
| 188 | triclopyr | 2.53 | 50000 | 0.02 |
| 179 | terbutylazin | 3.27 | 50000 | 0.02 |
| 135 | monuron | 2.03 | 10000 | 0.02 |
| 146 | pencycuron | 5.51 | 50000 | 0.02 |
| 151 | prochloraz | 4.13 | 20000 | 0.02 |
| 684 | cyazofamid | 2.87 | 10000 | 0.02 |
| 97 | fluroxypyr | 1.17 | 60000 | 0.01 |
| 524 | diethyltoluamide (DEET)* | 2.26 | 50000 | 0.01 |
| 69 | dieldrin | 5.45 | 6000 | 0.01 |
| 128 | methomyl | 0.61 | 10000 | 0.01 |
| 1038 | spiromesifen | 6.08 | 10000 | 0.01 |
| 10 | abamectine | 4.48 | 10000 | 0.01 |
| 4 | atrazine* | 2.82 | 50000 | 0.01 |
| 531 | fenhexamid | 3.72 | 10000 | 0.01 |
| 778 | sulcotrione | 2.31 | 10000 | 0.01 |
| 495 | ioxynil (-fenol) | 3.94 | 10000 | 0.01 |
| 163 | pyrimethanil | 3.19 | 50000 | 0.01 |
| 506 | acnifen | 3.68 | 10000 | 0.01 |
| 119 | MCPB | 3.50 | 50000 | 0.01 |
| 139 | 2,6-dichloorbenzamide (BAM)* | 0.90 | 50000 | 0.01 |
| 98 | flutolanil | 4.65 | 50000 | 0.01 |
| 932 | fipronil | 6.64 | 8000 | 0.01 |
| 1017 | rimulfuron | 0.03 | 20000 | 0.01 |
| 1357 | fluoxastrobin (, trans-) | 2.00 | 20000 | 0.01 |
| 1800 | flubendiamide | 4.68 | 100000 | 0.01 |
| 496 | cyhalothrin, lambda- | 6.85 | 50000 | 0.01 |
| 659 | amidosulfuron | -1.29 | 70000 | 0.01 |
| 125 | methiocarb | 2.87 | 50000 | 0.01 |
| 75 | dinoseb | 3.67 | 20000 | 0.01 |
| 756 | pyraclostrobin | 5.45 | 10000 | 0.01 |
| 481 | bifenox | 4.15 | 10000 | 0.00 |
| 110 | imazalil | 4.10 | 50000 | 0.00 |
| 51 | chloorthalonil | 3.66 | 100000 | 0.00 |
| 213 | clopyralid | 1.63 | 50000 | 0.00 |
| 42 | carbaryl | 2.35 | 50000 | 0.00 |
| 142 | parathion-ethyl | 3.73 | 50000 | 0.00 |
| 105 | heptachloor-epoxide** | 4.56 | 4000 | 0.00 |
| 562 | triflumizool | 1.50 | 50000 | 0.00 |
| 217 | difenylamine | 3.29 | 50000 | 0.00 |
| 187 | triallaat | 4.57 | 50000 | 0.00 |
| 32 | bromofos-ethyl | 6.09 | 10000 | 0.00 |
| 86 | esfenvaleraat* | 6.76 | 50000 | 0.00 |
| 177 | teflubenzuron | 4.64 | 50000 | 0.00 |
| 148 | permethrin* | 7.43 | 50000 | 0.00 |

| nummer | naam | K _{ow} | MRL | MRL-ratio |
|--------|---------------------------|-----------------|--------|-----------|
| 841 | acetamiprid | 2.55 | 200000 | 0.00 |
| 124 | metribuzine | 1.49 | 100000 | 0.00 |
| 928 | fenpropidin | 6.42 | 20000 | 0.00 |
| 48 | chloorpyrifos-methyl | 4.13 | 10000 | 0.00 |
| 6 | dichloorvos* | 0.60 | 50000 | 0.00 |
| 958 | indoxacarb | 5.21 | 100000 | 0.00 |
| 7 | deltamethrin | 6.18 | 50000 | 0.00 |
| 807 | cypermethrin-alfa | 6.38 | 50000 | 0.00 |
| 33 | bromofos-methyl* | 5.11 | 50000 | 0.00 |
| 104 | hexachloorbutadieen* | 4.72 | 50000 | 0.00 |
| 438 | DDT, 24 | 6.79 | 40000 | 0.00 |
| 434 | DDD, 24 | 5.87 | 40000 | 0.00 |
| 435 | DDD, 44 | 5.87 | 40000 | 0.00 |
| 437 | DDE, 44 | 6.00 | 40000 | 0.00 |
| 552 | pyriproxyfen | 5.55 | 50000 | 0.00 |
| 343 | endosulfan | 3.50 | 50000 | 0.00 |
| 178 | telodrin* | 4.51 | 50000 | 0.00 |
| 436 | DDE, 24 | 6.00 | 40000 | 0.00 |
| 103 | hexachloorbenzeen | 5.86 | 5000 | 0.00 |
| 212 | heptachloor-epoxide, cis- | 4.56 | 4000 | 0.00 |

Bijlage V Verkenning big-data analysis

Inleiding

Men spreekt over ‘big data’ als er sprake is van verschillende grote databestanden, die vaak niet met de conventionele methoden opgeslagen en geanalyseerd kunnen worden. Het zoeken naar bruikbare verbanden/relaties binnen en tussen deze bestanden is het werkteerrein van de ‘datamining’. Het beschikbaar komen van grote hoeveelheden data, en verwerkings- en analysemethoden biedt nieuwe kansen om meer informatie te onttrekken, die gebruikt kan worden in onderzoek of bedrijfsvoering.

In de melkveesector worden op grote schaal kwaliteitsmetingen gedaan per partij melk en evt. zelfs per koe. Deze worden primair gebruikt voor de bewaking van de kwaliteit van het lokale/regionale productieproces, maar nog niet voor het opsporen van op grotere tijd- en ruimteschalen. NZO wil graag de mogelijkheden hiervoor verkennen.

In het kader van het onderzoek naar het risicomanagement van bestrijdingsmiddelenresiduen is een verkenning gedaan van een big data analyse met behulp van studenten. Dit is uitgevoerd in het najaar van 2016 door twee statistiekstudenten als onderdeel van de cursus “Statistical Science for the Life and Behavioural Sciences” van de Leidse Universiteit, waarbij het CML in opdracht van NZO als “klant” optrad. Hieronder worden de werkwijze en resultaten ervan kort samengevat.

Samenvatting studentenonderzoek

Er is gebruik gemaakt van verschillende grote databestanden die zijn gecombineerd. Dit betreffen bestanden van:

1. Gehaltes en normoverschrijdingen van alle gemeten bestrijdingsmiddelen van alle meetpunten in het oppervlaktewater in 2008;
2. Een selectie van fysisch-chemische karakteristieken van het oppervlaktewater uit 2008, die conditionerend zijn voor aanwezigheid en effecten van bestrijdingsmiddelen, zoals pH en DOC;
3. Oppervlakte aan landgebruik per afwateringseenheid in Nederland in 2008. Afwateringseenheden zijn hydrologische eenheden die gebruikt worden als gebiedsindeling door vooral waterschappen.

Er is een verzoek uitgedaan naar de NZO voor de levering van een (voorbeeld) dataset voor de melkkwaliteit. Dit bleek echter binnen de termijn dat het studentenonderzoek plaatsvond niet realiseerbaar. Daarop is het onderzoek bijgestuurd om een relatie te vinden tussen landgebruik, in het bijzonder grasland en maïs, en de overige milieuvariabelen. Het landgebruik grasland en maïs is een voor de hand liggende afgeleide (“proxy”) voor de productie van zuivel.

Het grootste deel van de onderzoekstijd van de studenten is gaan zitten in de bewerking van de data in de verschillende datasets tot één samenhangende dataset. Problemen hierbij zijn de ruimtelijke koppeling van gegevens tussen verschillende bestanden, de aggregatie van data op het niveau van afwateringseenheden, en hoe om te gaan met ontbrekende waarden (“missing values”, zo zijn bijv. niet alle bestrijdingsmiddelen op alle meetpunten gemeten). Dit zijn standaard kinderziekten bij dit type analyses. Als deze eenmaal bekend zijn zal dit een volgende keer minder problemen en tijd kosten.

Vervolgens hebben de studenten de grote hoeveelheid milieu-informatie proberen terug te brengen tot een hanteerbaar aantal verklarende variabelen. De vele honderden fysische-chemische variabelen zijn uiteindelijk pragmatisch gereduceerd tot vijf, te weten chloride-gehalte, pH, organisch stofgehalte (DOC), fosfaatgehalte en stikstofgehalte. Wat betreft de bestrijdingsmiddelen is uiteindelijk gewerkt met de ca. 100 normoverschrijdende stoffen in het oppervlaktewater in Nederland in 2008 en niet met de concentraties. Deze data is om tijdswege vereenvoudigd tot een binaire dataset: wel of niet normoverschrijdend per meetpunt. Hierbij is gebruik gemaakt van de meest gevoelige norm, nl. de ecologische norm JG-MKN/MTR (JaarGemiddelde MilieuKwaliteitsNorm of Maximaal Toelaatbaar Risico als JG-MKN niet beschikbaar). De informatie van de normoverschrijdingen van

bestrijdingsmiddelen zijn verder gecondenseerd tot een aantal meest verklarende dimensies met behulp van categorical PCA (principale componentenanalyse).

Er is beperkte tijd besteed, het onderwerp moest om tijdszake worden afgerond, aan nadere analyses van de dataset. Er zijn correlaties uitgevoerd tussen oppervlakte grasland en maïs en de ongecorrigeerde som van de normoverschrijdingen over alle stoffen. Dit gaf alleen voor maïs een zwakke positieve correlatie. Vervolgens zijn met behulp van regressie de relaties onderzocht tussen de geselecteerde fysisch-chemische variabelen en bestrijdingsmiddelendimensies, waarbij een aantal duidelijke relaties is vastgesteld. Er zijn echter nog nadere en andere vervolganalyses nodig voor een juiste en zinvolle interpretatie.

De studenten sluiten af met een aantal technische adviezen voor de analyse van dergelijke grote datasets met veel respons- en verklarende variabelen, bijv. andere methodes voor selectie van variabelen (bijv. LASSO-regressie). Daarnaast constateren zij dat voor dergelijk onderzoek een duidelijke vraagarticulatie noodzakelijk is: wat wil de zuivelsector precies weten? Het “vinden van verbanden” in grote datasets is een te ruime opdracht, zeker voor statistici, die veelal onvoldoende kennis van zaken hebben over milieuchemie, landgebruik, laat staan van melkproductie.

Afsluiting

Er zijn voor een big data analyse rond de kwaliteit veel bruikbare gegevensbestanden aanwezig, over landgebruik, fysisch-chemische waterkwaliteit en bestrijdingsmiddelen. Om deze gegevens te combineren is een aanzienlijke inspanning vereist om een werkbare dataset te verkrijgen. Gegevens over de melkkwaliteit waren vooralsnog niet beschikbaar. De analyse van de huidige gecreëerde dataset is nog niet helemaal voltooid en harde conclusies zijn daarom vooralsnog niet te trekken.